NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude en série thiazolique. Compexes moléculaires iode-thiazole et dérivés alcoylés.* Note (*) de Mme **Danielle Bouin-Roubaud** et **Jacques Metzger**, présentée par M. Georges Champetier.

Un complexe moléculaire se forme entre l'iode et certains dérivés thiazoliques en solution dans CH_2Cl_2. On détermine la constante d'association et l'enthalpie de formation du complexe.

L'étude spectroscopique ultraviolette de mélanges iode-thiazole et de dérivés alcoylés, en solution dans le dichlorométhane montre la présence d'une bande située entre 360 et 400 nm due au « glissement bleu » de la bande de l'iode et d'une bande située entre 250 et 270 nm due à un complexe de transfert de charge.

Les constantes d'association ont été calculées à quatre températures et les enthalpies de formation de différents complexes en ont été déduites.

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES. — Les thiazoles utilisés ont été synthétisés au laboratoire. Les spectres ont été réalisés avec un spectromètre « Cary 14 » équipé de cuves d'absorption en quartz de 1 ou de 0,1 cm selon le cas et thermorégularisé aux températures désirées avec une précision de $\pm$ 0,1°C.

Pour chaque complexe étudié, la concentration en iode a été maintenue constante et on a additionné des quantités de plus en plus grandes de bases thiazoliques.

La mise en évidence de la bande de transfert de charge a été possible en utilisant le procédé expérimental suivant.

On trace la ligne de base en mettant dans chacun des compartiments mesure et référence deux cellules, l'une contenant la solution d'iode, l'autre la solution de thiazole. Le spectre est obtenu en remplaçant dans le compartiment mesure les deux cellules précédentes par une cellule contenant le mélange iode-thiazole à étudier aux concentrations correspondantes, l'autre cellule contenant uniquement le solvant.

RÉSULTATS. DISCUSSION. — En plus de l'apparition d'une bande de transfert de charge, le spectre électronique des complexes de l'iode est caractérisé par un « glissement bleu » de la bande visible de l'iode (à 505,0 nm; $\varepsilon = 900$ dans CH_2CI_2).

Ce glissement bleu a été observé pour notre série de thiazoles et nous a permis de calculer la valeur de la constante K du complexe formé. Les travaux de Benesi et Hildebrand [1] sont à l'origine des principales méthodes de calcul des constantes de complexation K.

Nous avons préféré utiliser une modification de cette équation proposée par Scott [2] et recommandée par Mulliken [3], qui est la suivante:

$$\frac{l\,C_D^0\,C_A^0}{A_c} = \frac{1}{\varepsilon v}\,c_D^0 + \frac{1}{K\,\varepsilon v}\,.$$

Dans ce modèle la valeur de K est déduite directement à partir de la concentration du donneur et non de son inverse comme dans le cas de la méthode de Benesi-Hildebrand.

K = constante de complexation.

A_c = densité optique de la bande d'absorption du complexe par transfert de charge au maximum d'absorption.

ε_v = coefficient d'extinction moléculaire du complexe.

l = chemin optique exprimé en centimètres.

C_A^0, C_D^0 sont les concentrations initiales en accepteur et en donneur.

Les valeurs de K et de ε pour les systèmes étudiés sont indiquées dans le tableau. La valeur de K déterminée grâce à la bande de « glissement bleu » de l'iode nous a permis de calculer la valeur de ε de la bande de transfert de charge, connaissant D et les concentrations C_A^0 et C_D^0.

TABLEAU

Solvant CH_2Cl_2. *Accepteur* I_2

Donneur	Absorption en ultraviolet		Glissement bleu						
	λ_{max} (nm)	ε	λ_{max} (nm)	ε	λ_{max} (nm)	ε	Énergie (eV)	K_1/mole $t = 25°C$	ΔH kcal/mole
Thiazole	234	1125	415,3	1400	256,5	1800	4,84	9,07	−4,33
Méthyl-2 thiazole	236	4000	406	1700	255,8	5200	4,85	22,1	−5,23
Méthyl-4 thiazole	242,5	3400	408	1600	264,0	1300	4,70	24,1	−3,97
Méthyl-5 thiazole	241,8	3000	407	1700	257,6	4000	4,82	14,4	−4,39
Diméthyl-2.4 thiazole	245,5	3800	400	2000	263,0	6700	4,72	34,5	−8,05
Éthyl-5 méthyl-2 thiazole	245,3	5200	396	2200	254,7	7000	4,87	44,3	−8,72

Ayant réalisé les mesures à quatre températures différentes, nous avons pu déduire, de l'isochore de van t'Hoff, les enthalpies de formation des complexes.

Les résultats ainsi exposés ne nous permettent pas de déduire la nature du complexe de transfert de charge formé. Nous pensons qu'il s'agit de la superposition d'un effet donneur π dû aux électrons du cycle thiazolique et d'un effet donneur appelé *n* ([4]) dû au doublet de l'azote et responsable de la basicité du cycle thiazolique. Une étude en cours nous permettra de préciser ce résultat.

(*) Séance du 2 juin 1975.

([1]) H. A. Benesi et J. H. Hildebrand, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 2703.
([2]) R. L. Scott, *Rec. Trav. chim.*, 75, 1965, p. 787.
([3]) R. S. Mulliken et W. B. Person, *Molecular Complexes*, Wiley Interscience.
([4]) R. S. Mulliken, *J. Phys. Chem.*, 56, 1952, p. 801.

Université de Droit d'Économie et des Sciences d'Aix-Marseille,
Laboratoire de Chimie organique A,
13397 *Marseille Cedex* 4.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Moments électriques et configurations des dérivés hydroxy-2, mercapto-2 et amino-2 du phényl-4 thiazole.* Note (*) de Mme **Marie-Thérèse Mussetta**, MM. **Mohamed Selim** et **Nguyen Quang Trinh**, présentée par M. Paul Laffitte.

En considération des études sur l'association du thiazole, le benzène a été pris comme solvant pour les mesures des moments électriques des dérivés hydroxy-2, mercapto-2 et amino-2 du phényl-4 thiazole.

Ces moments ont été interprétés en termes de conformation préférentielle et d'équilibre tautomère. En solution benzénique, cet équilibre est déplacé très nettement du côté de la forme énol pour le dérivé hydroxy-2.

En vue d'étudier les configurations et l'équilibre tautomère des dérivés hydroxy-2, mercapto-2 et amino-2 du phényl-4 thiazole, nous avons déterminé les moments électriques en solution benzénique à 25°C pour les molécules ci-après, toutes caractérisées par une très faible solubilité dans les solvants non polaires.

Il est connu que l'association se produit chaque fois qu'il y a insertion à la place d'un carbone dans un cycle aromatique, d'un hétéroatome d'azote intervenant par son doublet électronique. Les associations du thiazole dans des solvants variés ont été assez récemment mises en évidence par différentes méthodes: analyse cryométrique [(1), (2)], détermination des viscosités (3), calorimétrie des solutions diluées et concentrées (4), moments électriques (5). Le phénomène est très complexe, son mécanisme reste encore mal connu et il existe simultanément des interactions soluté-soluté et soluté-solvant.

Il apparaît néanmoins que dans le benzène les complexes thiazole-thiazole ont tendance à se dissocier au profit des interactions solvant-soluté, entraînant ainsi la formation de complexes thiazole-benzène de moment sensiblement égal à celui de thiazole. Le moment 1,69 D que nous avons mesuré dans le benzène diffère de moins de 5 % de la valeur 1,61 D obtenue en phase gazeuse par effet Stark (6) et vient à l'appui de ce point de vue.

TABLEAU

N°	Composé	μ (Debye)
1.........	Thiazole	1,69
2.........	Bromo-2 phényl-4 thiazole	2,17
3.........	Phényl-4 mercapto-2 thiazole	3,28
4.........	Phényl-4 méthylthio-2 thiazole	1,92
5.........	Phényl-4 hydroxy-2 thiazole	2,18
6.........	Phényl-4 méthyl-3 Δ_4-thiazolinethione-2	3,69
7.........	Phényl-4 méthyl-3 Δ_4-thiazolinone-2	3,90
8.........	Phényl-4 amino-2 thiazole	1,91
9.........	Phényl-4 diméthylamino-2 thiazole	2,08
10.........	Phényl-4 méthylimino-2 méthyl-3 thiazoline	2,58

La position du moment du phényl-4 thiazole est préalablement déterminée. L'angle qu'il fait avec la liaison C (2)-H (*fig.* 1) en direction du voisinage de l'atome N (3) est trouvé égal à 52°, si l'on compare le moment 1,27 D(7) du phényl-4 thiazole avec le moment 2,17 D

du bromo-2 phényl-4 thiazole **2**, le moment de la liaison C-Br étant pris égal à 1,14 D (évalué à partir des moments du bromo-2 thiophène 1,34 D et du thiophène 0,52 D).

Fig. 1

Fig. 2

Le phényl-4 mercapto-2 thiazole **3** peut théoriquement exister sous les deux formes tautomères (*a*) et (*b*) (*fig.* 2). Son moment expérimental 3,28 D est très différent du moment 2,11 D calculé pour la forme thiol (*a*) à partir du moment du phényl-4 thiazole et du moment du groupe-SH 1,22 D (déterminé à partir de la molécule de *p*-chlororothiophénol). Il est aussi très différent du moment expérimental 1,92 D du phényl-4 méthylthio-2 thiazole **4**. Par contre, il est voisin du moment expérimental 3,69 D de son isomère N-méthylé **6**. Le dérivé **3** existe donc sous forme thione (*b*) largement prépondérante. Cette conclusion est en accord avec des résultats antérieurs obtenus en spectroscopie ultraviolette et de résonance magnétique nucléaire ([8]) sur la même molécule, ou ceux obtenus en spectroscopie infrarouge ([9]) sur le mercapto-2 thiazole à l'état solide et le méthyl-4 mercapto-2 thiazole en solution à 2 % dans le chloroforme. Le spectre infrarouge que nous avons enregistré pour le dérivé **3** à l'état solide présente les trois vibrations caractéristiques du groupement -N-C-S mises en évidence par Rao ([10]). En outre, l'absence de la vibration de S-H confirme que le tautomère (*a*) est inexistant dans la molécule.

Le moment expérimental 2,18 D du phényl-4 hydroxy-2 thiazole **5** comparé au moment calculé 2,0 D de la forme (*a*) et au moment expérimental 3,90 D du phényl-4 méthyl-3 Δ_4-thiazolinone-2 **7**, semble indiquer que l'équilibre est ici déplacé très nettement du côté de la forme énol (*a*). Pourtant, le spectre infrarouge que nous avons enregistré pour le dérivé **5** à l'état solide révèle qu'il existe bien sous la forme *oxo* (b) caractérisée par les vibrations très intenses des liaisons C=O et C=C à 1 655 $^{cm-1}$. De plus, une bande très large vers 2 600-3 300 $^{cm-1}$ correspond aux vibrations des liaisons N-H associées. Des études antérieures de l'absorption dans l'infrarouge et dans l'infrarouge lointain ont révélé de même que dans une molécule comme l'hydroxy-2 thiazole, c'est la structure (*b*) qui prédomine ([11]).

L'influence de l'état physique sur la position de l'équilibre tautomère est donc déterminante dans le cas du dérivé hydroxy-2 du phényl-4 thiazole, alors que dans les dérivés analogues d'autres bases aza-aromatiques comme la pyridine ou la pyrimidine, on observe, presque exclusivement la forme *oxo*, quel que soit l'état de condensation du dérivé.

On peut s'attendre aussi à une influence du solvant sur l'équilibre, le solvant pouvant agir, soit sur les conditions de la formation de liaisons hydrogène, soit directement sur la stabilité des deux formes tautomères.

Le comportement du dérivé **5** peut être rapproché de celui du dérivé hydroxylé en position-5 du phényl-3 oxadiazole-1.2.4 (*fig.* 3): Par l'étude de l'absorption dans l'ultraviolet, il a été montré que ce composé est sous la forme carbonylée à l'état solide et qu'en solution et selon le solvant, on a soit la structure carbonylée, soit la structure hydroxylée ([12]).

Nous n'avons pas pu faire une étude comparative de l'action du solvant pour le dérivé **5**, ce composé étant insoluble dans tous les solvants non polaires autres que le benzène.

Le phényl-4 amino-2 thiazole **8** peut aussi donner lieu à tautomérie (*fig.* 4).

Fig. 3

(a) (b)

Fig. 4

Son moment expérimental (1,91 D) est voisin du moment expérimental (2,08 D) du phényl-4 diméthylamino-2 thiazole **9** qui a une structure amine certaine. Par contre, il est très différent de 2,58 D, moment obtenu pour le phényl-4 méthylimino-2 méthyl-3 thiazoline **10**. Le dérivé **8** est donc sous forme amine (*a*) prépondérante.

En supposant une conjugaison maximale entre le substituant diméthylamino et le cycle, l'analyse du dérivé **9** permet d'estimer l'importance du moment mésomère dû à l'attraction des électrons du substituant par le phényl-4 thiazole et qui est dirigé suivant l'axe C(2)-NMe_2, de N vers C [*fig.* 4 (*a*) en remplaçant les deux H par deux CH_3].

En effet, si l'on désigne ce moment mésomère par m_1, nous avons:

$$\vec{\mu}\,(9) = \vec{\mu}\,(\text{phényl-4 thiazole}) + \vec{m}_0\,(\text{-NMe}_2) + \vec{m}_1 + \vec{m}_2,$$

m_0 étant le moment primaire de -NMe_2 (il est égal à 1,03 D et incliné de 139° sur l'axe C_{ar}-N (amino) et a été calculé ([13]) en considérant la molécule de diméthylaminomésitylène dans laquelle l'effet mésomère est inhibé par l'effet stérique), m_2 étant le moment d'interaction entre l'azote du diméthylamino et l'azote N(3) du cycle [moment porté par l'axe N... N et qu'on peut estimer à 0,4 D ([14])].

Le calcul donne pour m_1 la valeur de 2,70 D qui, comparée à celle de 2,06 D déduite de l'étude ([13]) de la diméthylaniline, indique que le groupe -NMe_2 a une conjugaison nettement plus élevée avec le phényl-4 thiazole qu'avec le cycle benzénique. On peut déduire aussi que la conformation du phényl-4 thiazole doit être plane ou quasi plane. [Récemment, par la méthode des orbitales moléculaires de Hückel étendue ([15]), l'angle que fait le phényle avec le cycle thiazolique a été estimé à 30°.]

(*) Séance du 2 juin 1975.

([1]) R. Meyer et J. Metzger, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1711.
([2]) R. Meyer, M. Meyer et J. Metzger, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 21.
([3]) M. Meyer, R. Meyer et J. Metzger, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 2692.
([4]) D. Bares et J. Metzger, *J. Chim. Phys.*, 70, 1973, p. 1540.
([5]) F. D'Amato, *Thèse*, Sciences, Université de Provence, Marseille, 1971.
([6]) L. Bismuth, D. E. S., Marseille, 1966.
([7]) J. M. Bonnier et R. Arnaud, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 885.
([8]) M. Chanon et J. Metzger, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 2868.
([9]) M. Flett, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 347; M. G. Ettlinger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 4699.
([10]) C. N. R. Rao et R. Venkataraghavan, *Spectrochim. Acta*, 18, 1962, p. 541.
([11]) G. Kein et B. Prijs, *Helv. Chim. Acta*, 37, 1954, p. 2057.

([12]) M. Selim et M. Selim, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 823.
([13]) J. W. Smith, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 81.
([14]) M. T. Mussetta, M. Selim et Nguyen Quang Trinh, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 1279.
([15]) V. Galasso et N. Trinajstic, *Tetrahedron*, 28, 1972, p. 2799.

Laboratoire de Chimie structurale,
U. E. R. Sciences exactes et naturelles,
Université de Reims,
51062 *Reims Cedex*
et
Centre d'Études et de Recherches
de Chimie organique appliquée,
C. N. R. S.,
94300 *Thiais.*

SPECTROCHIMIE. — *Interaction des trois chromophores de la dibenzylcétone.* Note (*) de MM. **Patrick Decock** et **Bernard Vidal**, transmise par M. Georges Champetier.

L'intensification de la transition $n \rightarrow \pi^*$ d'une fonction carbonyle est étudiée dans le cadre d'une interaction à trois chromophores.

Les spectres d'absorption ultraviolets des benzylalcoylcétones sont très différents de ceux attendus sur la base de chromophores indépendants. Nous avons dans des travaux antérieurs mis expérimentalement en évidence une interaction de pseudoconjugaison entre les groupements carbonyle et phényle [(1) à (5)].

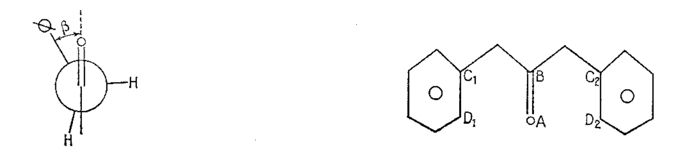


Fig. 1. — Benzylcétone. α est l'angle situé entre le plan $C\Phi-CH_2-C_{c=o}$ et le plan du benzène.

L'intensification de la transition $n \longrightarrow \pi^*$ de certaines cétones βγ insaturées proviendrait du mélange de la transition interdite $n \longrightarrow \pi^*_{c=o}$ avec la transition permise $\pi_{c=c} \longrightarrow \pi^*_{c=o}$ dans laquelle un électron est transféré du système insaturé vers l'orbitale antiliante du groupement carbonyle (6). Un tel phénomène n'intervient que lorsque la géométrie des deux chromophores permet le recouvrement des deux orbitales impliquées. Nous avons précédemment développé une méthode permettant de calculer l'intensité des transitions $n \longrightarrow \pi^*$ des fonctions carbonylées soumises à de telles perturbations (7) et nous l'avons appliquée au cas de la bicyclo [2.2.2] octénone et de la bicyclo [3.3.0] octaène.2 one.8.

Nous utiliserons ici cette méthode légèrement simplifiée pour étudier ces interactions dans le cas où trois chromophores entrent en jeu afin de déterminer si le schéma précédent d'interprétation peut encore être appliqué.

Nous avons choisi pour cette étude comme molécule comportant trois chromophores la dibenzylcétone en raison de ses analogies avec la méthylbenzylcétone, dont le système insaturé est plus simple.

Pour alléger les calculs, nous avons substitué à chacun des chromophores benzéniques, un chromophore $c = c$ fictif, dont les orbitales liante et antiliante ont été affectées des énergies correspondant aux états mis en jeu dans la bande secondaire du chromophore benzénique.

La géométrie peut, *a priori*, évoluer en fonction de deux paramètres : les angles α et β dont la nature est explicitée dans la figure 1. Nous avons astreint les angles α et β à varier de cinq en cinq degrés dans le domaine de 1 à 86°, afin d'avoir une connaissance approfondie des possibilités énergétiques du système, en tenant compte de tous les recouvrements et de tous les échanges.

La méthode de travail ayant déjà été exposée, nous rappelons simplement que la mesure du couplage entre deux orbitales peut s'exprimer par $\rho = H_r/H'_r$, où H_r est l'intégrale d'échange entre ces deux orbitales ($H_r = \langle \pi_2 \mid H \mid P_n \rangle$) et H'_r celle que l'on obtiendrait si le couplage était total. Ce rapport peut se mettre sous la forme simplifiée

$$\rho = \frac{-2 H_r}{\Delta E' - 2 H_r},$$

où $\Delta E'$ est la différence énergétique entre les deux orbitales avant interaction. La transition primitivement $n \rightarrow \pi^*_{c=o}$ pure acquiert une fraction p de la moitié du moment de la transition de transfert de charge permise.

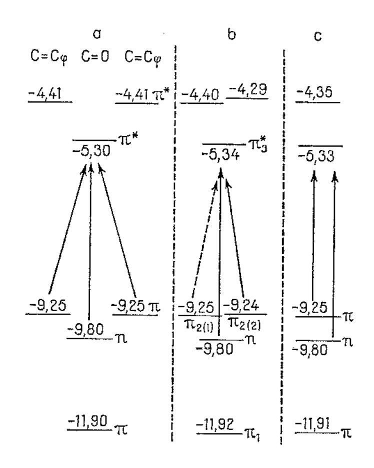


Fig. 2. — Niveaux d'énergie ($\alpha = 1°$, $\beta = 1°$).
(*a*) dibenzylcétone : chromophores sans interaction;
(*b*) dibenzylcétone;
(*c*) benzylcétone.

Nous considérerons dans la suite du calcul que les deux chromophores benzéniques de la dibenzylcétone occupent dans l'espace des positions analogues par rapport au carbonyle [([8])-([9])] et que les angles α et β sont les mêmes dans le cas de cette molécule et de la méthylbenzylcétone. Cette dernière approximation permet de comparer deux conformations locales identiques. Les niveaux énergétiques des chromophores séparés et ceux obtenus par le calcul pour les deux cétones se trouvent dans la figure 2, à titre d'exemple, dans le cas de l'une quelconque des géométries étudiées.

Pour la dibenzylcétone il n'existe qu'une transition $n \rightarrow \pi^*_{c=o}$ mais il y a une double possibilité à son intensification puisque deux noyaux aromatiques sont impliqués. En fait le calcul montre que seule l'une des deux orbitales $\pi_{2(1)}$, $\pi_{2(2)}$, que l'on ne peut cependant pas considérer comme appartenant en propre à l'un ou l'autre des deux chromophores benzéniques, intervient dans l'exaltation de $n \rightarrow \pi^*_{c=o}$.

En première approximation, compte tenu de la quasi identité de nature entre les niveaux énergétiques des deux cétones, nous considérons que l'intensité du transfert de charge,

impliqué dans l'intensification, est analogue pour les deux molécules. Ceci justifie la comparaison directe des grandeurs ρ. Leurs rapports sont portés dans le tableau pour quelques-unes des géométries étudiées. Ils varient en moyenne entre 1,31 et 1,10 environ.

TABLEAU

($\rho_{dibenzyl}/\rho_{benzyl}$)

β \ α	1	16	31	46	61
1	1,31	1,12	1,09	1,09	1,10
16	1,17	1,11	1,09	1,10	1,11
31	1,15	1,12	1,11	1,12	1,13
46	1,16	1,15	1,15	1,16	1,17
61	1,20	1,20	1,20	1,22	1,24

On peut aussi avoir accès à une valeur déduite de l'expérience. En considérant la transition $n \rightarrow \pi^*_{c=o}$ comme totalement interdite on peut écrire :

$$\varepsilon \propto [\rho \langle \pi_2 | \vec{\mu} | \pi^*_{c=0} \rangle]^2,$$

soit : $\sqrt{\varepsilon} = k \rho \mathrm{M}$, où M représente l'intégrale ci-dessus. En fait, expérimentalement, la transition $n \rightarrow \pi^*$ pure des cétones n'est pas totalement interdite et pour en tenir compte nous poserons :

$$\sqrt{\varepsilon} = k(\rho \mathrm{M} + m),$$

où $km = \sqrt{\varepsilon_{n \rightarrow \pi^*_{\text{pure}}}}$. L'intégrale M est la même pour les deux cétones dans une géométrie donnée, il s'ensuit que :

$$\frac{\rho_{\text{dibenzyl}}}{\rho_{\text{benzyl}}} = \frac{\sqrt{\varepsilon_{\text{dib}}} - \sqrt{\varepsilon_{n \rightarrow \pi^*_{\text{pure}}}}}{\sqrt{\varepsilon_b} - \sqrt{\varepsilon_{n \rightarrow \pi^*_{\text{pure}}}}}.$$

Dans la plupart des cétones aliphatiques le coefficient d'extinction molaire est compris entre 10 et 25, il est de 205 pour la dibenzyl et 150 pour la méthylbenzylcétone (méthanol); ce qui conduit à un rapport déduit de l'expérience compris entre 1,23 et 1,29 selon la valeur choisie pour $n \rightarrow \pi^*_{\text{pure}}$.

Les valeurs calculées sont en bon accord avec les valeurs tirées de l'expérience. Ceci montre que le schéma que nous avons décrit dans le cas d'une interaction à deux chromophores reste valable lorsqu'intervient un nombre plus élevé de systèmes insaturés susceptibles d'entrer en pseudoconjugaison.

(*) Séance du 12 mai 1975.

(1) B. VIDAL, P. DECOCK et P. GOUDMAND, *Spectrochim. Acta*, 30 A, 1974, p. 317.
(2) P. DECOCK, *Thèse de Spécialité*, Lille, 1972.
(3) B. VIDAL, *Thèse d'État* (second sujet), Lille, 1973.
(4) P. DECOCK, B. VIDAL et P. GOUDMAND, *Bull. Soc. chim Fr.*, 1973, p. 2889.

([5]) P. Decock, B. Vidal et P. Goudmand, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 102.
([6]) H. Labhart et G. Nagniere, *Helv. Chim. Acta*, 42, 1959, p. 2219.
([7]) P. Decock et B. Vidal, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 2723.
([8]) J.-P. Roque, *Thèse d'État*, Montpellier, 1970.
([9]) G. Lamaty et J.-P. Roque, *Tet. Letters*, 1967, p. 5293.

Laboratoire de Physicochimie
des états excités et des radicaux libres,
Bât. C 2,
U. E. R. de Chimie,
Centre de Spectrochimie,
Université des Sciences et Techniques de Lille,
B. P. n° 36,
59650 *Villeneuve d'Ascq.*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Superplasticité à l'ambiante obtenue par pénétration de gallium à 50°C dans un alliage* Al-Ti *fortement laminé.* Note (*) de MM. **Surendar K. Marya** et **Gérard Wyon**, présentée par M. Georges Chaudron.

La pénétration du gallium à 50°C dans de l'aluminium fortement laminé à grain très fin conduit, pour des temps de maintien à 50°C assez prolongés, à un accroissement de la ductilité. Dans ce cas la fragilisation par le gallium n'est que transitoire [(1), (2)]. En affinant le grain initial de l'aluminium par une addition de titane, il est possible d'obtenir, par inprégnation de gallium à 50°C un matériau superplastique à l'ambiante ayant des allongements de 300 à 450 %. La teneur en gallium et la taille des cristaux de l'alliage Al-Ti avant la pénétration du gallium sont des paramètres qui conditionnent la ductilité.

L'absorption du gallium à 50°C par l'aluminium fortement laminé à la température ambiante, amène des modifications des propriétés mécaniques, et l'on constate deux étapes dans l'évolution de ces propriétés [(1), (2)] :

— dans un premier temps, pour des durées de maintien peu prolongées à 50°C, on observe une fragilisation que l'on peut associer à l'existence d'un film de solution liquide intergranulaire très riche en gallium [(3), (4), (5)]. *Ce film est d'autant plus mince, pour une quantité relative de gallium donnée, que la taille des cristaux est plus réduite.*

— dans un deuxième temps, pour de longues durées de maintien à 50°C, la ductilité reparaît. Ce phénomène est associé à la formation d'une solution solide riche en gallium remplaçant finalement le film liquide initial par un processus de diffusion volumique. Le temps de diffusion nécessaire est alors d'autant plus court que le film liquide initial est plus mince. *Le temps de fragilisation transitoire doit donc être d'autant plus court que la taille des cristaux est plus réduite* (pour une quantité relative de gallium donnée).

Afin de vérifier cette hypothèse nous avons choisi un alliage d'aluminium à 0,26 % de titane (addition affinant le grain). A partir de barreaux filés à la presse, des tôles de 1,5 mm d'épaisseur ont été obtenues par un laminage de 42 ou 85 % à la température ambiante sans recuit intermédiaire. Le laminage est réalisé par petites passes de 1,5 %, croisées à 90° et inclinées à 45° sur la direction du filage initial (6). Sur des éprouvettes de traction estampées ayant $19 \times 3 \times 1,5$ mm de dimensions utiles, le dépôt de gallium liquide est réalisé après un polissage électrolytique ou un décapage chimique. La quantité de gallium est toujours déterminée par pesées différentielles.

Lorsque la teneur en gallium dépasse 3 % en poids, le dépôt est effectué par fractions de 3 % séparées par un séjour de 24 h à 50°C (7). Après le dernier dépôt, les échantillons sont maintenus à 50°C durant des temps variant de 15 à 275 h; ils sont ensuite tractionnés à 50°C ou à l'ambiante à la vitesse de 2 % par minute.

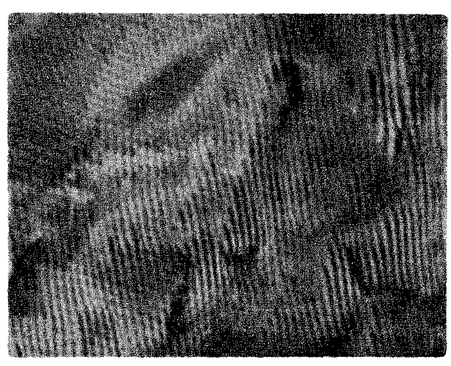
Sur le plan structural, une étude a montré que la taille des domaines cristallins de l'alliage Al-Ti laminé à 85 % est plus faible que celle de l'aluminium à 300.10^{-6} de fer laminé dans les mêmes conditions (1) (1 à 3 µm au lieu de 3 à 7 µm). Par ailleurs l'alliage Al-Ti laminé de 42 % présente des domaines plus gros qu'après un laminage de (85 % 5 à 12 µm au lieu de 1 à 3 µm). La microscopie électronique confirme ces différences dans l'état laminé.

Des examens de lames minces prélevées à partir d'échantillons massifs ayant subi la pénétration de gallium montrent que, dans l'état ductile, (donc après un long séjour à 50°C), la présence de franges de moiré est assez fréquente (*fig.*). L'existence de ces

franges est due à la présence d'un fort gradient de concentrations en gallium dans la solution solide avoisinant les joints de grains [8].

Au point de vue des propriétés mécaniques en traction des éprouvettes maintenues à 50°C après l'imprégnation par le gallium (*cf.* tableau), les remarques suivantes peuvent être faites :

(*a*) *La période de fragilisation transitoire*, pour une teneur en gallium donnée, est d'autant plus courte que la cristallisation est plus fine. Pour un « grain » de 5 à 12 µm (Al-Ti laminé de 42 %) et pour un « grain » de 3 à 7 µm (Al-Fe laminé de 85 %) la fragilisation



Franges de moiré observées sur des lames minces préparées à partir d'échantillons laminés de 1,5 mm d'épaisseur et maintenus 75 h à 50°C avec 3% de gallium (× 120 000).

existe encore après 25 h de maintien à 50°C. Pour un « grain » de 1 à 3 µm (Al-Ti laminé de 85 %), la fragilité a disparu après 15 h. De plus, la période de fragilisation est trouvée d'autant plus courteque la teneur en gallium est moins élevée.

(*b*) *La ductilité pour une teneur en gallium donnée* et un temps de maintien à 50°C donné, augmente quand la taille des grains diminue. Ainsi, pour 1 % de gallium et après 50 h on obtient un allongement total de 35 à 50 % pour un « grain » de 3 à 12 µm (Al-Fe laminé de 85 % ou Al-Ti laminé de 42 %) et un allongement de 65 à 75 % pour un « grain » de 1 à 3 µm,(Al-Ti laminé de 85 %).

(*c*) *La ductilité maximale possible* est d'autant plus importante que la teneur en gallium est plus élevée. A partir de 10 % de gallium en poids, et pour l'alliage Al-Ti laminé de 85 %, on a pour la première fois un alliage d'aluminium superplastique à la température ambiante. Ainsi pour 10 % de gallium et après 150 h à 50°C on a, par traction à l'ambiante : $\sigma_{0,2} = 4,5$ hbars; $\sigma_{max} = 7,1$ hbars et A % total = 300 ± 20. Dans le cas des échantillons superplastiques à 50°C la valeur de *m* de la relation classique [9] $\sigma = K\,\dot{\varepsilon}^m$ est comprise entre 0,4 et 0,5 pour l'alliage Al-Ti laminé de 85 % contenant de 10 à 18 % de gallium (déterminations effectuées pour $\dot{\varepsilon} = 2.10^{-2}$ et $\dot{\varepsilon} = 1.10^{-2}$/mn).

(*d*) *La teneur en gallium ne peut pas dépasser une certaine limite.* Au-delà de 20 % en poids environ, valeur qui correspond à la limite de solubilité du gallium dans l'aluminium à 50°C [10], les échantillons demeurent fragiles quel que soit le temps de maintien à 50°C.

(*e*) *La limite élastique et la contrainte maximale* diminuent quand la teneur en gallium augmente (pour un temps donné de maintien à 50°C) tandis que ces valeurs augmentent quand le temps de maintien à 50°C augmente (pour une teneur en gallium donnée). Par

ailleurs le maximum de la courbe de traction est atteint pour un allongement A_m d'autant plus faible que la teneur en gallium est plus élevée : dans le cas de l'alliage Al-Ti, $A_m = 35\,\%$ pour 1 % de gallium, $A_m = 16\,\%$ pour 10 % de gallium et $A_m = 12\,\%$ pour 18 % de gallium (pour les temps de maintien à 50°C indiqués dans le tableau).

TABLEAU

Teneur en gallium %	Temps de maintien à 50°C (h)	Caractéristiques mécaniques (traction à 50 %)				Remarques
		$\sigma_{0,2}$ (hbars)	σ_{max} (hbars)	Allongement total (%)	Valeur de *m*	
			Alliage Al-Fe (300.10⁻⁶) *laminé de* 85 % :			
0...........	50	8,9	9,7	10±2	0,01	grain 3-7 µm
1...........	25	–	2,0	–	–	fragile
	25	–	2,2	–	–	fragile
	50	4,7	11,0	45 ± 5	–	ductile
3...........	50	–	1,7	–	–	fragile
			Alliage Al-Ti (0,26 % *de titane*) *laminé de* 85 % :			
0...........	50	11,2	11,5	10 ± 2	0,01	grain 1-3 µm
1...........	15	4,0	9,2	15 ± 5	–	ductile
	25	4,5	11,0	70 ± 5	0,12	ductile
	50	5,2	11,0	75 ± 5	–	ductile
3...........	50	4,7	10,0	100 ± 10	–	ductile
	75	5,6	10,0	100 ± 10	0,25	ductile
6...........	125	4,5	6,0	180 ± 20	0,33	superductile
10...........	150	4,0	5,5	300 ± 20	0,40	*superplastique* (*)
15...........	225	3,0	4,5	400 ± 25	0,47	*superplastique* (*)
18...........	275	2,5	4,0	450 ± 30	0,50	*superplastique* (*)
21...........	1 000	–	5,0	–	–	fragile
			Alliage Al-Ti (0,26 % *de titane*) *laminé de* 42 % :			
0...........	50	9,5	10,3	12 ± 3	–	grain 5-12 µm
1...........	25	–	7,0	–	–	fragile
	50	7,2	10,0	40 ± 5	–	ductile

(*) Les allongements mesurés sont relatifs à des éprouvettes dont l'épaisseur initiale est de 1,5 mm. Dans le cas des échantillons superplastiques, l'allongement possible dépend de l'épaisseur initiale.

En ce qui concerne les processus de déformation dans l'état ductile, l'alliage Al-Ti, comme l'alliage d'Al à 300.10⁻⁶ de fer (²), présente une déformation essentiellement localisée au niveau des joints de grains et qui se manifeste par un déplacement relatif de groupes de cristaux. La présence de glissements intracristallins est en effet rarement constatée et une étude qualitative de la texture a montré l'absence de toute orientation préférentielle des cristaux aussi bien avant traction qu'après un allongement de 200 %.

L'ensemble de ces résultats vient à l'appui de l'hypothèse déjà envisagée (¹) que la fragilité transitoire constatée est liée à la présence temporaire d'un film liquide intergranulaire. Cette interprétation est en accord avec le fait qu'à partir de 20 % de gallium la fragilité des échantillons subsiste quel que soit le temps de maintien à 50°C. Le film

liquide étant d'autant plus mince que la taille des grains est plus faible ou la teneur en gallium moins élevée, la durée de la fragilisation transitoire diminue effectivement quand la taille du grain ou la teneur en gallium diminuent.

La superplasticité ([11]) obtenue avec l'alliage Al-Ti pour des teneurs en gallium supérieures à 6 % en poids et due à la fois à la faible taille des cristaux, et à la présence d'une solution solide intergranulaire riche en gallium, donc à bas point de fusion. La présence de cette solution solide, détectée uniquement dans les états ductiles, est montrée par l'existence de franges de moiré visibles sur les lames minces lorsque les joints de grains sont sensiblement parallèles à la surface des lames.

Afin de mieux préciser les mécanismes de déformation lors de la traction, une étude est entreprise, à l'aide du microscope électronique à 1 million de volts, sur des échantillons minces très ductiles.

(*) Séance du 30 juin 1975.

(1) S. K. Marya et G. Wyon, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 1077.

(2) S. K. Marya et G. Wyon, *Scripta Met.* (à paraitre).

(3) C. Roques-Carnes, M. Aucouturier et P. Lacombe, *Mém. Sc. Rev. Mét.*, 67, 1970, p. 367.

(4) M. H. Kamdar, *Embrittlement by Liquid Metals* (*Progress in Materials Science*, 15, 1973, n° 4).

(5) C. E. Elbaum, *Trans. A. I. M. E.*, 215, 1959, p. 476.

(6) A. Hameg, S. K. Marya et G. Wyon, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 867.

(7) L'expérience a montré qu'un dépôt équivalent à 10 % de gallium en poids, effectué en une seule fois, conduit à une décohésion spontanée au niveau des joints de grains.

(8) Le paramètre cristallin de la solution solide riche en gallium et celui de l'aluminium de base, sont assez différents : une détermination a donné 4,13 Å pour la solution solide Al-Ga à 15% de gallium (4,04 Å pour Al).

(9) W. A. Backofen, I. R. Turner et D. H. Avery, *Trans. A. S. M.*, 57, 1964, p. 980.

(10) H. Zoller, *Metall. Dtsch.* 11, 1957, p. 378.

(11) Ce travail a été réalisé avec la collaboration matérielle de la société « Alusuisse » et M. H. Zoller a bien voulu en accepter la publication.

Laboratoire de Métallurgie
de l'École des Mines de Paris,
60, *boulevard Saint-Michel,*
75272 *Paris Cedex* 06.

CHIMIE DE COORDINATION. — *Complexes dinucléaires pontés du rhodium (I). Mise en évidence des formes mononucléaire (n = 1) et dinucléaire (n = 2) du complexe* $[RhCl(CO)(C_2H_4)(NH(C_2H_5)_2)]_n$. Note (*) de MM. **Jean-Jacques Bonnet**, **Yves Jeannin**, **André Maisonnat**, **Philippe Kalck** et **René Poilblanc**, présentée par M. Fernand Gallais.

L'étude radiocristallographique montre que le composé $[RhCl(CO)(C_2H_4)(NHEt_2)]_n$, obtenu par addition de deux moles de diéthylamine au complexe $(RhCl(CO)(C_2H_4))_2$ se présente à l'état solide sous forme mononucléaire. Dans ce complexe plan carré, les coordinats diéthylamine et éthylène sont en position *trans* l'un par rapport à l'autre. Par contre la mesure de la masse molaire et l'étude RMN à température variable permettent de montrer que le complexe est, en solution, essentiellement sous forme dinucléaire à température ambiante.

Dans une étude récente, Tolman et coll. (1) ont montré que le complexe $RhCl(P\varphi_3)_3$ (2) est en équilibre en solution avec le complexe dinucléaire $(RhCl(P\varphi_3)_2)_2$ (2). Ce dernier réagit avec l'éthylène pour donner $RhCl(C_2H_4)(P\varphi_3)_2$ ou avec l'hydrogène pour conduire au composé mixte Rh (I)-Rh (III), $H_2(RhCl(P\varphi_3)_2)_2$ dans lequel un seul centre métallique a *activé* l'hydrogène.

L'éventualité d'une action coopérative des deux métaux d^8 dans les réactions des composés dinucléaires pontés nous semble particulièrement intéressante à étudier (3).

Lors de la substitution de l'éthylène dans $(RhCl(CO)(C_2H_4))_2$ par des bases de Lewis L pour donner les complexes dinucléaires $(RhCl(CO)L)_2$ [(4)-(6)], nous avons supposé l'existence d'un intermédiaire pentacoordonné dinucléaire $(RhCl(CO)(C_2H_4)L)_2$ [(4), (5)]. L'isolement du complexe mononucléaire $(RhCl(CO)(C_2H_4)$ (2,6-lutidine)) (5) (d'ailleurs sous les deux formes *cis* et *trans*) nous conduisait alors à envisager la possibilité d'un équilibre du type :

$$(RhCl(CO)(C_2H_4)L)_2 \rightleftarrows 2\,RhCl(CO)(C_2H_4)L.$$

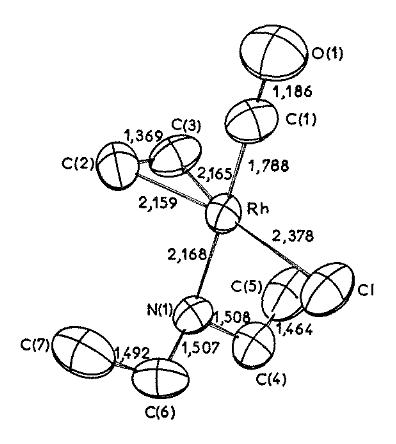
Dans le cas $L = NHEt_2$, il nous a été possible d'isoler, à température ordinaire, des cristaux dont l'analyse pondérale donne :

Analyse : calculé %, C 31,42; H 5,66; Cl 13,25; N 5,23; trouvé, C 31,67; H 5,44; Cl 13,02; N 5,25.

L'examen des clichés obtenus à l'aide d'une chambre de précession révèle que ces cristaux, de forme cubique et de couleur brun clair appartiennent au système quadratique. Les extinctions systématiques observées — $h\,h\,1$, $1 = 2n+1$ et $h\,0\,0$, $h = 2n+1$ — conduisent sans ambiguïté, au groupe d'espace $P\bar{4}2_1c$. Les paramètres de la maille sont $a = 12{,}812$ (7) Å et $c = 12{,}782$ (7) Å. La mesure expérimentale de la densité, en utilisant la technique de flottation n'est pas aisée, les cristaux se dissolvent, en effet, rapidement dans tous les solvants organiques utilisés. Lorsqu'on utilise comme liquide de poussée, une solution aqueuse de chlorure de zinc, la dispersion des résultats — de 1,6 à 1,8 g/cm^3 — ne correspond pas à la précision attendue. Ce résultat établit cependant sans ambiguïté la présence de huit molécules dans la maille élémentaire puisque la densité calculée est de 1,69 g/cm^3.

Les intensités de 1 650 réflexions d'un monocristal, appartenant à deux séries de taches équivalentes, ont été enregistrées à température ambiante. Les conditions expérimentales ont été les mêmes que celles décrites précédemment ([6]) à la différence près que le cristal utilisé a été placé à l'intérieur d'un tube capillaire en verre de Lindeman sous atmosphère d'azote.

Les intensités de 856 réflexions indépendantes, obtenues en effectuant la moyenne des réflexions équivalentes, ont permis de résoudre la structure de ce composé. L'utilisation des fonctions de Patterson et de Fourier a permis de localiser tous les atomes, à l'exception cependant des quatre atomes d'hydrogène de l'éthylène. L'affinement des différents para-



Structure du complexe RhCl (CO) (C_2H_4) (NH ($C_2H_5)_2$).

mètres variables a été conduit par moindres carrés. La totalité de la matrice des équations normales a été inversé, le rapport R de convergence, défini par

$$R = \sum (| F_o | - | F_c |) / \sum | F_o |$$

(où F_o et F_c représentent respectivement les facteurs de structure observé et calculé ramenés à une même échelle) s'est stabilisé à 0,048.

La figure montre que le complexe est mononucléaire et que l'atome de rhodium est dans un environnement plan carré si l'on considère le centre de la liaison C–C de l'éthylène lié au métal. Les principales valeurs des distances de liaison, exprimées en angströms, sont indiquées sur la figure.

Il apparaît également que la diéthylamine, qui est le coordinat le plus dur, se trouve située en position *trans* par rapport au groupement carbonyle qui est ici le plus polarisable. Le fait que l'atome de chlore soit en position *trans* par rapport à l'éthylène explique que la distance C–C (d_{c-c} = 1,37 Å) ne soit que faiblement allongée par rapport à l'éthylène libre (d_{c-c} = 1,335 Å) ([7]) comme c'est le cas dans le sel de Zeise K ($PtCl_3$ (C_2H_4)) ([8]).

Si, dans l'état solide, on observe donc un complexe mononucléaire il ne semble pas qu'il en soit de même en solution. Ainsi, après dissolution dans le benzène de cristaux identiques à celui étudié, la mesure de la masse molaire déterminée par tonométrie sous atmosphère d'argon donne M = 530 $\pm$ 20. Ce résultat suggère l'existence de la forme dimère pour laquelle M = 535,45.

De plus, les spectres RMN enregistrés à basse température font apparaître deux séries de signaux, l'une pour un composé A : $\delta C_2H_4 = -4{,}00$; $\delta CH_2 = -3{,}08$ $\delta CH_3 = -1{,}54.10^{-6}$, l'autre pour un composé B : $\delta C_2H_4 = -3{,}43$; $\delta CH_2 = -2{,}80$; $\delta CH_3 = -1{,}33.10^{-6}$. L'intégration des intensités de ces signaux conduit au même rapport $C_2H_4/NHEt_2 = 1$ pour chacune des espèces A et B. Les concentrations de ces espèces sont à $-60°C$ dans le rapport $A/B \simeq 80/20$, alors qu'à température ambiante on ne détecte plus que le composé A.

Ce phénomène est reversible et nous interprétons l'ensemble de nos observations par l'existence d'un équilibre en solution entre une espèce dinucléaire (A) et le composé mononucléaire (B) étudié précédemment à l'état solide. Il est très probable que cette espèce dinucléaire A est le véritable dimère de B; en effet, si ce dimère devait se dissocier en solution par perte du coordinat on obtiendrait nécessairement le composé $[RhCl(CO)(NH(C_2H_5)_2)]_n$, qui, comme cela a été démontré par ailleurs [5], est insoluble.

(*) Séance du 2 juin 1975.

(1) C. A. TOLMAN, P. Z. MEAKIN, D. L. LINDNER et J. P. JESSON. *J. Amer. Chem. Soc.*, 96, 1974, p. 2762.
(2) J. A. OSBORN, F. H. JARDINE, J. F. YOUNG et G. WILKINSON, *J. Chem. Soc.*, *A*, 1966, p. 1711.
(3) *Voir* R. POILBLANC, *J. Organometal. Chem.*, (sous presse, 1975) et références citées.
(4) A. MAISONNAT, P. KALCK et R. POILBLANC, *Inorg. Chem.*, 13, 1974, p. 661.
(5) A. MAISONNAT, P. KALCK et R. POILBLANC, *Inorg. Chem.*, 13, 1974, p. 2996.
(6) J. J. BONNET, Y. JEANNIN, P. KALCK, A. MAISONNAT et R. POILBLANC, *Inorg. Chem.*, 14, 1975, p. 743.
(7) L. S. BARTELL, E. A. ROTH, C. D. HOLLOWELL, K. KUCHITSU et J. E. YOUNG, Jr., *J. Chem. Phys.*, 42, 1965, p. 2683.
(8) J. A. J. JARVIS, B. T. KILBOURN et P. G. OWSTON, *Acta Crist.*, B 27, 1971, p. 366.

Laboratoire de Chimie de Coordination du C. N. R. S.,
B. P. n° 4142, 31030 *Toulouse Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Propriétés cristallographiques et magnétiques de* $Ba_2(UCu)O_6$. Note (*) de Mme **Liliane Padel** et M. **Paul Poix**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le composé $Ba_2(UCu)O_6$ a une structure cristalline quadratique $a = (5,777 \pm 0,004)$ Å, $c = (8,838 \pm 0,005)$ Å due a l'effet coopératif Jahn et Teller de l'ion Cu^{2+}. Il présente des propriétés antiferromagnétiques. La température de Néel est 13 K et la constante de Curie 0,380.

Dans le cadre d'une étude générale des perovskites de formule $Ba_2(UMe)O_6$, nous nous sommes intéressés à $Ba_2(UCu)O_6$ qui possède des caractéristiques particulières dues à la présence de l'ion Cu^{2+}.

Deux méthodes sont utilisées pour synthétiser le composé. Les schémas réactionnels sont les suivants :

$$2BaCO_3 + 1/3\,U_3O_8 + CuO + 1/2\,O_2 \rightarrow Ba_2UCuO_6 + 2CO_2$$

$$Ba_3UO_6 + BaUO_4 + 2CuO \rightarrow 2Ba_2UCuO_6.$$

Dans les deux méthodes la température de recuit est de 1 100°C. Plusieurs recuits alternés de broyages, étalés sur 8 jours sont nécessaires pour obtenir une phase exempte d'impureté.

Les plans de diffraction ont d'abord été indexés sur la base d'une structure quadratique de paramètres $a = (8,171 \pm 0,005)$ Å et $c = (8,838 \pm 0,005)$ Å valeurs compatibles avec celles proposées par Sleight et Ward ([1]). Cette indexation conduit à une comparaison immédiate avec les autres composés $Ba_2(UMe)O_6$ étudiés, [([2]) ([3]), ([4])]. L'existence de la relation $h^2+k^2 = 2n$ permet d'adopter une description plus simple de la maille. Les paramètres deviennent alors $a' = a\sqrt{2}/2 = (5,777 \pm 0,004)$ Å et $c' = c = (8,838 \pm 0,005)$ Å.

Le tableau II donne l'indexation, les distances interréticulaires observées et calculées ainsi que les intensités mesurées et calculées.

TABLEAU I

Positions atomiques des ions dans $Ba_2(UCu)O_6$

Ions	Familles	Positions de Wyckoff	Translations
Ba..........	4 *d*	0, 1/2, 1/4; 1/2, 0, 1/4	0, 0, 0
Cu..........	2 *a*	0, 0, 0	et
U..........	2 *b*	0, 0, 1/2	1/2, 1/2, 1/2
O_I..........	4 *e*	0, 0, z; 0, 0, $\bar{z}$	-
O_{II}..........	8 *h*	$x, x, 0; \bar{x}, \bar{x}, 0; x, \bar{x}, 0; \bar{x}, x, 0$	-

Une bonne interprétation de nos mesures d'intensité de raies a été obtenue en adoptant le groupe d'espace $I_4/m\,m\,m$. Les positions cristallographiques des différents ions sont définies dans le tableau I.

TABLEAU II

Indexation, distances interréticulaires et intensités

h k l	$1/d_0^2$	$1/d_c^2$	I_0/I_{112}	I_c/I_{112}
1 0 1.....	0,0428	0,0428	26,2	28,3
0 0 2.....	0,0513	0,0512	0,9	0,8
1 1 0.....	0,0598	0,0599	1,4	1,4
1 1 2.....	0,1113	0,1111	100	98,0
2 0 0.....	0,1200	0,1198	42,5	44,3
1 0 3.....	0,1455	0,1452	5,2	5,6
2 1 1.....	0,1627	0,1626	12,3	12,3
2 0 2.....	0,1713	0,1710	1,1	1,3
0 0 4.....	0,2054	0,2048	16,3	16,8
2 2 0.....	0,2398	0,2397	26,3	26,6
2 1 4.....	0,2652	0,2647	5,8	5,8
2 1 3.....		0,2650		
3 0 1.....	0,2824	0,2824	2,6	2,9
2 0 4.....	0,3252	0,3247	20,5	21,3
1 3 2.....	0,3507	0,3508	41,7	40,3
1 0 5.....		0,3500		
3 0 3.....	0,3850	0,3849	1,9	1,7
3 2 1.....	0,4022	0,4023	3,1	3,1
2 2 4.....	0,4448	0,4445	17,8	18,4
2 1 5.....	0,4703	0,4699	3,2	2,9
4 0 0.....	0,4794	0,4794	9,9	8,1
3 1 4.....	0,5049	0,5045	2,6	2,2
3 2 3.....		0,5047		
1 1 6.....	0,5204	0,5208	12,6	12,4
4 1 1.....		0,5221		
3 3 2.....	0,5903	0,5905	10,7	11,1
3 0 5.....		0,5897		
4 2 0.....	0,5991	0,5993	8,5	8,0
4 1 3.....	0,6247	0,6246	1,5	1,5
4 0 4.....	0,6844	0,6843	8,7	8,8
3 2 5.....	0,7090	0,7096	1,5	1,5
3 1 6.....		0,7605		
5 0 1.....	0,7613	0,7619	10,6	11,4
4 3 1.....		0,7619		
5 1 0.....	0,7779	0,7791	<1	0,8
2 1 7.....		0,7771		
4 2 4.....	0,8040	0,8041	10,5	10,5
0 0 8....	0,8207	0,8193	1,8	1,7
5 1 2....	0,8296	0,8302	11,6	11,5
4 1 5....		0,8294		
4 3 3....	0,8638	0,8643	1,5	1,2
1 1 8....	0,8808	0,8792	1,3	1,3
5 2 1....		0,8817		
2 0 8....	0,9407	0,9392	4,0	4,5
4 0 6....		0,9403		
4 4 0....	0,9577	0,9588	2,9	2,9
5 1 4....	0,9834	0,9839	<1	1,1
5 2 3....		0,9842		
3 3 6....	1,0001	1,0002	4,1	4,4
4 4 2....	1,0092	1,0100		
3 2 7....	1,0172	1,0168	<1	0,9
5 3 0....		1,0188		
2 2 8....	1,0602	1,0590		
4 2 6....		1,0602		
4 3 5....		1,0692	14,8	15,2
5 3 2....	1,0689	1,0700		
1 0 9....		1,0699		
6 0 0....		1,0787		
3 1 8....	1,1199	1,1188	<1	~0,5
6 1 1....		1,1213		
4 4 4....	1,1626	1,1635	4,3	5,6
2 1 9....	1,1883	1,1866		
5 2 5....		1,1888	8,4	9,2
6 2 0....	1,1970	1,1984		
5 3 4....	1,2232	1,2234	<1	~0,2
6 1 3....		1,2237		
5 1 6....		1,2397		
6 2 2....	1,2397	1,2396	9,9	10,1
5 4 1....		1,2411		
6 0 4....	1,2825	1,2833	2,8	3,1
0 0 10...		1,2800		
3 0 9....	1,2989	1,3064	2,5	3,9
4 0 8....		1,2985		

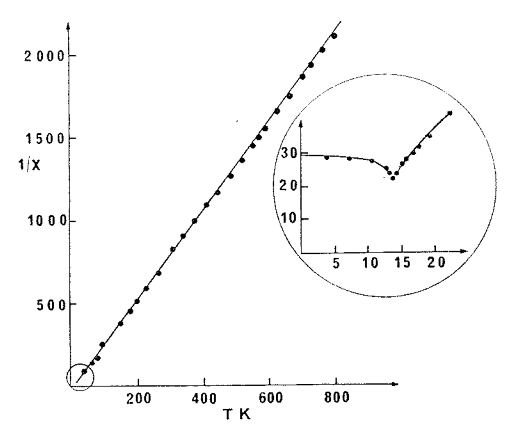
Le meilleur accord entre intensités observées et calculées correspond à $z = 0{,}263$ et $x = 0{,}255$. Ces valeurs permettent le calcul des distances métal oxygène pour le cuivre et l'uranium :

Cu-O : 4 distances à (2,002 ± 0,007) Å,
2 distances à (2,324 ± 0,008) Å;

U-O : 4 distances à (2,083 ± 0,007) Å,
2 distances à (2,094 ± 0,007) Å.

On retrouve bien pour le cuivre le caractère déformant dû à l'effet Jahn-Teller, par contre l'octaèdre décrit par l'oxygène autour de l'uranium est sensiblement régulier, les écarts entre les deux valeurs étant faibles.

Les coefficients d'aimantation ont été mesurés sur une balance de torsion fonctionnant en instrument de zéro [5] pour les températures supérieures à la température ambiante et sur magnomètre vibrant du type Foner [6] pour les températures inférieures à la température ambiante. Le pyrosphosphate de manganèse servait d'étalon de référence ($\chi^{293}_{Mn_2P_2O_7} = 28\,940.10^{-6}$ u. e. m. C. G. S.). La correction diamagnétique utilisée $\chi^D = -163.10^{-6}$/mol/g est calculée par la méthode d'Angus Slater [7]. Toutefois l'interprétation des mesures magnétiques nécessitait d'admettre un paramagnétisme indépendant



Variation de l'inverse de la susceptibilité de Ba_2 (CuU) O_6 en fonction de la température.

de la température déjà rencontré pour d'autres composés Ba_2 (UMe) O_6 [4]. Cette susceptibilité de paramagnétisme constant est de l'ordre de 170.10^{-6} u. e. m. C. G. S. par molécule.

La loi de Curie s'écrit $1/\chi_{Cu^{+2}} = T/0{,}380$.

Ce composé présente en outre des propriétés antiferromagnétiques. Le point de Néel est voisin de 13 K. La représentation de la variation de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température est proposée par la figure.

Ce travail a permis d'établir la structure cristalline de Ba_2 (UCu) O_6 et de montrer l'existence d'un ordre total entre le cuivre et l'uranium. La déformation quadratique de Ba_2 (UCu) O_6 est attribuée à l'effet coopératif Jahn et Teller affectant l'ion Cu^{2+} de structure électronique $3\,d^9$, comme le confirme la dissymétrie de l'octaèdre d'oxygène autour du cuivre. L'étude magnétique a montré que le composé était antiferromagnétique et que le cuivre était bien porteur d'un électron célibataire.

(*) Séance du 26 mai 1975.
(1) A. W. Sleight et R. Ward, *Inorg. Chem.*, 1, 1962, p. 790.
(2) L. Padel, P. Poix et A. Michel, *Rev. Chim. Minér.*, 9, 1972, p. 337.
(3) L. Padel, J.-C. Grenet et P. Poix, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 505.
(4) J.-C. Grenet, P. Poix et A. Michel, *Ann. Chim.*, 1972, p. 231 à 234.
(5) J.-C. Bernier, *Thèse*, 1965, Paris.
(6) S. Foner, *Rev. Sc. Inst.*, 30, 1959, p. 548.
(7) Angus Slater, *Proc. Soc. Roy.*, A 136, 1932, p. 569.

E. R. 83 *du C. N. R. S.*,
Bât. 420,
Université de Paris XI,
Centre d'Orsay,
91405 *Orsay*.

CHIMIE MINÉRALE. — *Structure de nouveaux thiohalogénures de molybdène* MoSX (X = Cl, Br, I). Note (*) de Mme **Christiane Perrin**, MM. **Roger Chevrel** et **Marcel Sergent**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les thiohalogénures MoSX (X = Cl, Br, I) cristallisent dans le système cubique, groupe spatial F $\bar{4}$ 3 *m*. Ces composés présentent des motifs Mo_4S_4 contenant un cluster tétraédrique régulier Mo_4 avec une distance Mo—Mo ≃ 2,80 Å, chaque cluster est relié à un autre par des ponts bromes.

Dans une publication précédente ([1]) nous avons signalé l'existence de nouveaux thiohalogénures MoSX (X = Cl, Br, I) isotypes de $Ga_{0,5}Mo_2S_4$. Nous présentons ici l'étude structurale du thiobromure MoSBr.

Ces thiohalogénures cristallisent dans le système cubique (groupe de Lauë *m* 3 *m*). Le tableau I donne les paramètres affinés par moindres carrés à partir d'un diagramme de poudre ainsi que les densités et les distances interréticulaires de MoSBr.

TABLEAU I

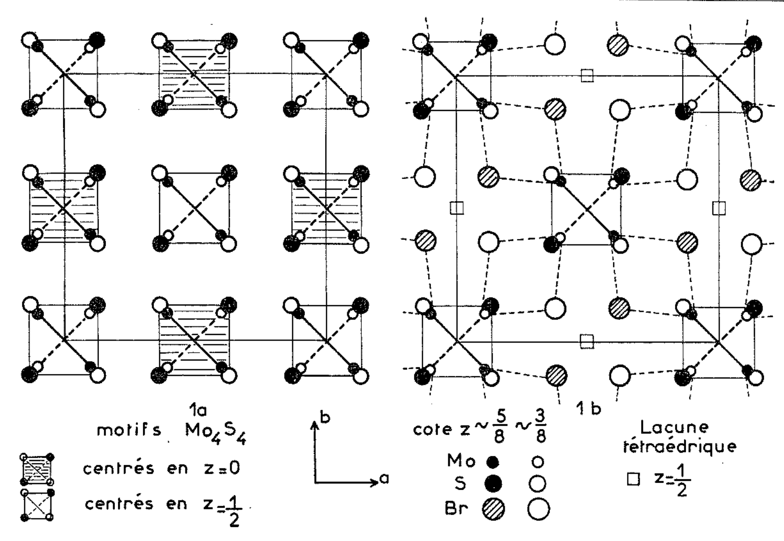
MoSBr, $a = 9{,}94_5$ Å,

$d_{exp} = 5{,}55$, $d_{th} = 5{,}61$, Z = 16

d_{obs}	d_{calc}	I	*h k l*
5,783	5,741	100	1 1 1
4,999	4,972	15	2 0 0
3,520	3,516	2	2 2 0
2,998	2,998	71	3 1 1
2,872	2,870	10	2 2 2
2,487	2,486	95	4 0 0
2,281	2,281	75	3 3 1
2,220	2,223	6	4 2 0
2,030	2,030	43	4 2 2
1,913	1,913	52	3 3 3
	1,913		5 1 1
1,756	1,758	98	4 4 0
1,681	1,681	3	5 3 1
1,656	1,657	11	4 4 2
	1,657		6 0 0
1,571	1,572	3	6 2 0
1,514	1,516	1	5 3 3
1,497	1,499	11	6 2 2
1,434	1,435	27	4 4 4
1,392	1,392	20	5 5 1
	1,392		7 1 1
1,377	1,379	6	6 4 0
1,327	1,328	10	6 4 2
1,293	1,294	23	5 5 3
	1,294		7 3 1
1,242	1,243	8	8 0 0

Les extinctions systématiques relevées sur *h k l* avec $h+k$, $k+l$ $(h+l) = 2n+1$, sont compatibles avec un réseau F. Les groupes spatiaux possibles sont F *m* 3 *m*, F 4 3 2 et F $\bar{4}$ 3 *m*. Le groupe F $\bar{4}$ 3 *m* (non centrosymétrique) a été choisi, les deux autres groupes sont incompatibles du point de vue encombrement. L'enregistrement des intensités d'un monocristal de MoSBr assimilable à une sphère de rayon 0,05 mm (μR = 1,11), a été effectué sur diffractomètre automatique « Nonius » CAD-4.

RÉSOLUTION ET AFFINEMENT DE LA STRUCTURE. — Les atomes de molybdène, de soufre et de brome ont été localisés par interprétation de la fonction de Patterson tridimensionnelle. Une synthèse de Fourier ainsi qu'un essai d'affinement de taux d'occupation ont montré que le brome et le soufre sont ordonnés. Après affinement des facteurs de température isotrope, R est égal à 0,079 (R pondéré 0,104) pour 238 réflexions indépendantes.



(*a*) Disposition des motifs Mo_4S_4 dans la maille.
(*b*) Projection sur le plan (001) des atomes de cote *z* comprise entre 1/4 et 3/4.

Après rejet de 9 réflexions, R est égal à 0,062 (R pondéré = 0,062). A ce stade, une Fourier différence tridimensionnelle ne montre pas de pics significatifs ($> 1\ e^-/Å^3$).

Les coordonnées atomiques ainsi que les facteurs d'agitation thermique sont indiqués dans le tableau II.

TABLEAU II

	Position *x*, *x*, *x*	Biso
Mo (16 *e*)...............	0,4006 (1)	0,24 (2)
S (16 *e*)..................	0,6316 (3)	0,50 (6)
Br (16 *e*)................	0,1273 (1)	0,52 (3)

DESCRIPTION ET DISCUSSION DE LA STRUCTURE. — Cette structure présente un empilement anionique déformé C. F. C. suivant [111] et s'apparente à la structure spinelle AB_2X_4 (groupe spatial F *d* 3 *m*). Elle est formée de cubes Mo_4S_4 (*fig. a*) semblables aux cubes (B_4X_4) et de tétraèdres □ Br_4 (*fig. b*) analogues aux tétraèdres AX_4; les molybdènes sont en sites octaédriques ($MoBr_3S_3$). Les atomes B du spinelle en cote fixe (5/8, 5/8, 5/8) sont tous équidistants les uns des autres suivant [110]; par contre les atomes de molybdène de MoSBr sont en position $x, x, x, x, \bar{x}, \bar{x}, \ldots$, ce qui conduit à deux types de distances Mo—Mo : une distance courte de $2{,}79_8$ Å et une distance nettement plus longue de $4{,}23_7$ Å. Les deux molybdènes à courte distance suivant [110] sont reliés à deux autres molybdènes suivant $[1\bar{1}0]$, du fait de l'axe de symétrie $\bar{4}$, pour constituer un cluster tétraédrique régulier Mo_4.

Parallèlement au plan (001) la liaison Mo—Mo intermotif se fait par l'intermédiaire de deux ponts bromes (Mo—Br = 2,73 Å) (*fig. b*). Un molybdène d'un cluster Mo_4 est lié à trois autres clusters par l'intermédiaire de trois ponts bromes, chaque brome pontant trois clusters, la formulation peut donc s'écrire $(Mo_4S_4)^{4+}Br\ 12/3$. Le tableau III donne les distances interatomiques dans MoSBr.

TABLEAU III

Cluster Mo_4 cube (Mo_4S_4)	Cube Mo_4Br_4	Tétraèdre Br_4	Tétraèdre vide
Mo—Mo = $2{,}79_8$ Å	Mo—Mo = $4{,}23_7$ Å intercluster	Br—Br = $3{,}58_4$ Å	S—S = $3{,}33_3$ Å
S—S = $3{,}70_3$ Å	Br—Br = $3{,}45_2$ Å		
Mo—S = $2{,}34_3$ Å	Mo—Br = $2{,}73_3$ Å		
		S—Br = $3{,}52_0$ Å	

Le motif Mo_4S_4 est comparable à celui décrit précédemment dans $GaMo_4S_8$ ([1]) : les trois distances caractéristiques du cube Mo_4S_4 sont pratiquement égales.

$GaMo_4S_8$	$Mo_4S_4Br_4$
Mo—Mo = $2{,}82_3$ Å	Mo—Mo = $2{,}79_8$ Å
S—S = $3{,}69_6$ Å	S—S = $3{,}70_3$ Å
Mo—S = $2{,}34_6$ Å	Mo—S = $2{,}34_3$ Å

La distance intermotifs Mo—Mo est nettement plus grande dans $Mo_4S_4Br_4$ (Mo—Mo = $4{,}23_7$ Å) que celle trouvée dans $GaMo_4S_8$ (Mo—Mo = $4{,}05_6$ Å).

Le motif isolé Mo_4S_4, à cluster tétraédrique Mo_4, est le premier motif de ce type rencontré dans la chimie du molybdène III, caractérisé surtout par des doublets Mo—Mo, comme dans $MoCl_3$ ([2]) ou par des chaînes comme dans $CoMo_2S_4$ ([3]); il peut être rapproché des motifs isolés Mo_6X_8 (X = halogène) qui existent dans les composés du molybdène II, tels $MoCl_2$ ([2]) et $Mo_6X_{10}S$ ([4]). Ces thiohalogénures MoSX et $Mo_6X_{10}S$ ne sont pas des polysulfures contrairement aux thiohalogénures du molybdène V ou IV : MoS_2Cl_3 ([5]), MoS_2Cl_2, $Mo_2S_5Cl_3$ [([6]), ([7])] et $Mo_3S_7Cl_4$ ([8]). Ce dernier comporte, comme l'a montré Rabenau et coll. ([9]), un cluster triangulaire Mo_3.

(*) Séance du 26 mai 1975.

(1) C. PERRIN, R. CHEVREL et M. SERGENT, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 949.

(2) H. SCHAFER, H. G. SCHNERING, J. TILLACK, F. KUHNEN, H. WOHRLE et H. BAUMANN, *Z. Anorg. allgem. chem.*, 353, 1967, p. 281.

(3) R. CHEVREL, M. SERGENT, J. L. MEURY, D. T. QUAN et Y. COLIN, *J. Sol. State Chem.*, 10, 1974, p. 260.

(4) C. PERRIN, M. SERGENT et J. PRIGENT, *Comptes rendus*, 277 série C, 1973, p. 465.

(5) A. A. OPALOVSKI, V. E. FEDOROV et K. A. DHALDOYANIDI, *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.*, 182, 1968, p. 1095.

(6) J. P. RANNOU et M. SERGENT, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 734.

(7) C. PERRIN, A. PERRIN et J. PRIGENT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 3086.

(8) N. S. FORTUNATOV et N. I. TIMOSHENKO, *Ukrain Khim Zhur.*, 31, 1965, p. 1078.

(9) J. MARCOLL, A. RABENAU, D. MOOTZ et H. WUNDERLICH, *Rev. Chim. min.*, 11, 1974, p. 607.

Laboratoire de Chimie minérale B,
Équipe de Recherche associée au C.N.R.S.,
Université de Rennes,
avenue du Général-Leclerc,
35031 *Rennes Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de l'hydratation par la vapeur d'eau du sulfate de calcium « hémihydraté »*. Note (*) de MM. **Michel Triollier** et **Bernard Guilhot**, présentée par M. Georges Champetier.

L'hydratation du sulfate de calcium « hémihydraté » par la vapeur d'eau conduit au sulfate de calcium dihydraté. La réaction est possible pour des pressions de vapeur d'eau inférieures à la pression saturante. Cette méthode présente l'avantage, par rapport à l'eau liquide, d'étaler dans le temps les phénomènes intervenant au cours de l'hydratation.

Bien qu'ayant fait l'objet de nombreux travaux ([1]) le mécanisme de l'hydratation du sulfate de calcium « hémihydraté » est encore mal connu. Le but de ce travail est de préciser les différentes étapes de l'hydratation. En conséquence, nous avons réalisé un appareillage permettant :

— d'une part de suivre la réaction en continu;

— et d'autre part de stopper l'hydratation, à tout instant, sans traitement préalable de l'échantillon.

Cet appareillage est constitué d'une thermobalance symétrique dont le four a été remplacé par une jaquette à double paroi dans laquelle circule de l'eau dont la température est régulée au 1/20°C. Cette dernière est contrôlée au moyen d'une sonde thermométrique.

La pression de vapeur d'eau P_{H_2O} est maintenue constante dans le réacteur par la méthode dite « du point froid ». Nous désignons par P_0 la pression correspondant à l'équilibre liquide-vapeur de l'eau à la température de l'échantillon. Dans nos essais le rapport P_{H_2O}/P_0 sera toujours inférieur à l'unité afin de travailler en phase vapeur.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — Le sulfate de calcium « hémihydraté » est préparé en déshydratant, sous vide (10^{-4} Torr) et à la température de 90°C, du sulfate de calcium dihydraté « Merck » de granulométrie voisine de 20 μ. Le produit obtenu a pour formule brute $CaSO_4$, ε H_2O avec $\varepsilon \simeq 0,15$. La valeur de ε est fixée par la température et la pression de vapeur d'eau régnant du dessus de l'échantillon. La phase reste identique si ε varie entre 0 et 0,66 ([2]). Elle est désignée par « hémihydrate ».

La température du solide est alors fixée et la pression de vapeur d'eau est introduite dans l'enceinte réactionnelle.

La variation de masse de l'échantillon est suivie en fonction du temps (*fig.*).

Après un gain de masse initial (partie AB), on note une stabilisation (partie BC) puis à nouveau la masse augmente (partie CD) avec toutefois une vitesse plus lente que pendant la première période.

Les résultats obtenus lors de l'hydratation en phase liquide suivie par microcalorimétrie isotherme, font également apparaître deux étapes [([3]), ([4]), ([5])].

Il semble donc, en première analyse, qu'il existe une similitude entre l'hydratation par la vapeur d'eau et par l'eau liquide.

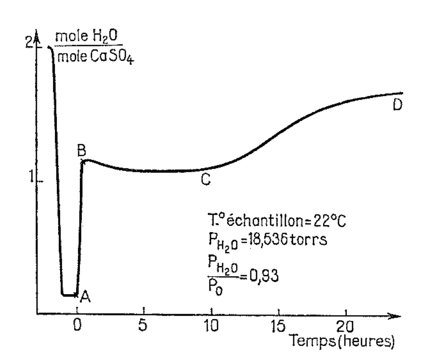
Des essais effectués par spectrographie infrarouge, radiocristallographie et analyse thermique différentielle ne permettent pas de déceler la présence de sulfate de calcium dihydraté au niveau du palier (partie BC).

Les spectres infrarouges présentent toutefois une bande supplémentaire à 3 400 cm^{-1} que l'on attribue à de l'eau polymérisée. La présence de celle-ci peut avoir deux origines :

— l'eau est adsorbée sur le solide;

— l'eau est dissoute dans le cristal. Cette accumulation d'eau tend à rapprocher les molécules d'eau dans le sulfate de calcium « hémihydraté » ce qui implique une association.

Ces essais nous ont permis d'élaborer un modèle d'hydratation.



Le mécanisme que nous proposons comporte trois étapes :

1° Adsorption d'eau sur le sulfate de calcium « hémihydraté ».

2° Dissolution dans la matrice de l'« hémihydrate » de l'eau adsorbée.

Nous avons montré lors de précédentes études (2) que l'eau pénètre très rapidement dans les « canaux » de ce solide.

3° Précipitation d'une nouvelle phase : le sulfate de calcium dihydraté lorsque son produit de solubilité en phase solide est atteint.

Les deux premières étapes ont pour effet d'affaiblir les liaisons dans le cristal de sulfate de calcium « hémihydraté », sans toutefois les rompre complètement ce qui peut être le cas si l'on hydrate le solide avec de l'eau liquide.

Cet affaiblissement des liaisons rend le solide instable et entraîne le changement de phase.

Ce mécanisme présente une similitude avec l'hydruration de certains métaux, notamment le palladium et le tantale [(6), (7)].

Conclusion. — Nous avons montré que le sulfate de calcium « hémihydraté », obtenu par déshydratation sous vide du dihydrate, pouvait se réhydrater sous l'action de la vapeur d'eau. L'hydratation a été suivie par analyse thermogravimétrique. Cette méthode originale pour suivre l'hydratation du sulfate de calcium permet :

— d'une part de séparer dans le temps les mécanismes composant les processus d'hydratation;

— et d'autre part d'analyser le solide sans séchage préalable.

(*) Séance du 26 mai 1975.

(1) M. J. RIDGE, *Rev. Pure and Appl. Chem.*, 10, 1960, p. 4.
(2) J. J. GARDET, B. GUILHOT et M. SOUSTELLE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 3377.
(3) R. MAGNAN, *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, 49, 1970, p. 314.
(4) B. COTTIN et J. J. GARDET, *Séminaires Chim. État sol.*, 8, 1974, p. 65.
(5) E. KARMAZSIN et M. MURAT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 17.
(6) SIEVERTS et BRUNING, *Z. Phys. Chem.*, A, 163, 1932, p. 409.
(7) A. MICHEL et J. BERNARD, *Chimie minérale*, Masson, Paris, 1964.

Centre de Chimie Physique,
École nationale Supérieure des Mines,
158 *bis, cours Fauriel,*
42023 *Saint-Étienne Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. – *Contribution à l'étude des composés de titane IV : les phosphates triples* $M^{II} M^{III} Ti (PO_4)_3$. Note (*) de MM. **Abdelhamid Boudjada** et **René Perret**, présentée par M. Louis Néel.

Les phosphates triples $M^{II}M^{III}Ti (PO_4)_3$, M^{III} = Cr et Fe, M^{II} = Ba, Sr et Ca, possèdent une maille rhomboédrique caractérisée par un angle α compris entre 53 et 58°; ils sont isotypes des phosphates doubles $M^{I}Ti_2 (PO_4)_3$.

Récemment caractérisés par Masse ([1]), $BaCrTi (PO_4)_3$ et $BaFeTi (PO_4)_3$ sont les deux seuls phosphates rhomboédriques de ce type décrits jusqu'ici. Les composés étudiés, de formule chimique semblable, appartiennent à la même famille qu'ils permettent de compléter.

Le mode opératoire décrit reste applicable : des mélanges pulvérisés de $M^{II} CO_3$, $M_2^{III}O_3$, TiO_2 et $(NH_3)_2HPO_4$, correspondant aux proportions stœchiométriques imposées par la réaction

$$2 M^{II} CO_3 + M_2^{III}O_3 + 2 TiO_2 + 6 (NH_4)_2 HPO_4$$
$$\rightarrow 2 M^{II} M^{III} Ti (PO_4)_3 + 12 NH_3 + 2 CO_2 + 9 H_2O.$$

sont d'abord portés à 300°C pendant plusieurs heures; après broyage, la masse est maintenue à 1 000°C pendant une vingtaine d'heures.

Les diffractogrammes de poudre montrent la parfaite isotypie de ces composés aussi bien entre eux qu'avec les phosphates $M^{I} Ti_2 (PO_4)_3$ ([2]).

Les pics de diffraction s'indexent dans le système hexagonal et leurs indices obéissent à la condition rhomboédrique. Les dépouillements des diagrammes de $CaCrTi (PO_4)_3$ et $SrCrTi (PO_4)_3$ sont donnés en exemple (tableaux I et II).

TABLEAU I

Diffractogramme en poudre de $CaCrTi (PO_4)_3$

d_{obs}	I/I_0	*h k l*	d_{cal}	d_{obs}	I/I_0	*h k l*	d_{cal}
6,10	4	0 1 2	6,091	2,030	10	3 0 6	2,030
4,375	12	1 0 4	4,375			1 3 1	2,029
4,243	40	1 1 0	4,242	2,002	3	3 1 2	2,003
3,664	100	1 1 3	3,663	1,944	22	1 2 8	1,944
3,482	1	2 0 2	3,481	1,829	30	2 2 6	1,831
3,044	25	0 2 4	3,045	1,814	15	0 1 02	1,815
2,757	85	1 1 6	2,758	1,810	10	0 4 2	1,811
		2 1 1	2,755	1,714	10	2 1 10	1,714
2,691	5	1 2 2	2,691	1,706	10	1 3 7	1,705
2,552	2	0 1 8	2,553	1,668	7	1 1 12	1,669
2,470	3	2 1 4	2,474			2 3 2	1,666
2,450	25	3 0 0	2,449	1,630	10/	3 1 8	1,631
2,187	7	2 0 8	2,187	1,603	12	4 1 0	1,603
2,101	10	1 1 9	2,102	1,595	12	2 2 9	1,595
2,072	5	2 1 7	2,072	1,569	8	2 3 5	1,572

TABLEAU II

Diffractogramme en poudre de SrCaTi $(PO_4)_3$

d_{obs}	I/I_0	$h\ k\ l$	d_{cal}	d_{cal}	I/I_0	$h\ k\ l$	d_{cal}
4,183	50	1 1 0	4,185	2,015	8	2 2 3	2,016
3,657	70	1 1 3	3,657	2,003	3	1 3 1	2,003
3,450	13	2 0 2	3,451	1,979	5	3 1 2	1,979
3,054	10	0 2 4	3,049	1,964	22	1 2 8	1,965
2,798	100	1 1 6	2,797	1,880	12	0 0 12	1,880
2,717	12	2 1 1	2,720	1,836	8	3 1 5	1,836
2,663	15	1 2 2	2,662	1,827	35	2 2 6	1,828
2,628	10	0 1 8	2,627	1,789	4	0 4 2	1,789
2,461	4	2 1 4	2,464	1,741	6	2 1 10	1,741
2,415	30	3 0 0	2,416	1,725	5	4 0 4	1,725
2,226	12	2 0 8	2,225	1,714	5	1 1 12	1,715
2,150	12	{ 1 0 10	2,154	1,705	7	1 3 7	1,706
		{ 1 1 9	2,150	1,636	12	3 1 8	1,637
2,087	8	2 1 7	2,087	1,605	2	2 2 9	1,606
2,032	18	3 0 6	2,032	1,595	2	4 1 0	1,595

Les valeurs affinées des paramètres de ces composés, ainsi que celles de CaGaTi $(PO_4)_3$ et CaCrSn $(PO_4)_3$ sont rassemblées dans le tableau III.

TABLEAU III

	a (Å)	α	v (Å³)
BaCrTi $(PO_4)_3$ (1)........	9,112	53°50′	458
BaFeTi $(PO_4)_3$ (1)........	9,147	53°55′	464
SrCrTi $(PO_4)_3$............	8,937	55°51′	456
SrFeTi $(PO_4)_3$............	8,963	56°32′	466
CaCrTi $(PO_4)_3$...........	8,758	57°56′	453
CaFeTi $(PO_4)_3$...........	8,764	58°15′	457
CaGaTi $(PO_4)_3$...........	8,734	58°03′	450
CaCrSn $(PO_4)_3$...........	8,834	57°42′	462
σ......................	±0,004	±06′	±1

Ils se caractérisent par un angle α compris entre 53 et 58°; l'augmentation de l'encombrement de l'ion M^{2+} provoque une diminution de l'angle α semblable à celle observée dans le cas des composés $M^{I}\,Ti_2\,(PO_4)_3$, en passant du lithium au césium; dans ces deux familles, la maille contient toujours deux groupements formulaires (Z = 2) et appartient au même groupe d'espace $R\,\bar{3}\,c$.

		$M^{I}Ti_2\,(PO_4)_3$ (Z = 2)	$M^{II}M^{III}Ti\,(PO_4)_3$ (Z = 2)
$R\,\bar{3}\,c$	2 *b*...	M^{I}	M^{II}
	4 *c*...	2 Ti	Ti + M^{III}
	6 *e*...	3 P	3 P
	24 *f*...	12 O	12 O

La conservation du même type structural permet d'envisager le passage de $M^I Ti_2 (PO_4)_3$ à $M^{II} M^{III} Ti (PO_4)_3$, par remplacement de M^I et Ti par M^{II} et M^{III}, dans la mesure où les ions échangés conservent les dimensions comparables et des propriétés voisines, compatibles avec l'édifice cristallin. A partir de la structure de $M^I Ti_2 (PO_4)_3$ [(3) à (5)], il devient possible de préciser les positions des atomes qui respectent la correspondance des deux mailles.

En terminant, nous signalerons avoir essayé de préparer de manière identique des phosphates triples $M^I M^{III} M^V (PO_4)_3$ avec M^I : K, Rb, Cs, Tl; M^{III} : Cr; M^V : Sb, Nb, Ta. Ces tentatives ont toutes été infructueuses : le produit de synthèse, obtenu par le même mode opératoire, s'est toujours révélé être un mélange de cyclophosphate alcalin, le plus souvent sous forme vitreuse, et d'antimoniate, de niobate ou de tantalate de chrome III. En remplaçant le chrome par un autre métal trivalent de la même famille, nous avons observé un résultat semblable.

(*) Séance du 12 mai 1975.

(1) R. Masse, *Bull. Soc. fr. Minér. Cristallogr.*, 95, 1972, p. 405; *Thèse*, Grenoble, 1974, C. N. R. S., n° AO 10 307.
(2) R. Masse, *Bull. Soc. fr. Minér. Cristallogr.*, 93, 1970, p. 500.
(3) I. O. Hagman, B. Prodic et P. Kierkegaard, *Acta Chem. Scand.*, 22, 1968, p. 1822.
(4) M. Sljukic, B. Matkovic et D. Anderson, *Z. Krist.*, 130, 1969, p. 148.
(5) D. N. Anderson, *Diss. Abst.*, 1971, n° 71, 18.558.

Laboratoire de Chimie des Matériaux,
Institut de Chimie,
Université de Constantine,
Constantine, Algérie.

CHIMIE ORGANIQUE. – *Méthode générale de synthèse de composés thiophéniques simples ou complexes, alcoylés, arylés ou fonctionnalisés en position-2.* Note (*) de MM. **Paul Cagniant** et **Gilbert Kirsch**, présentée par M. Georges Champetier.

La réaction de condensation base-catalysée des aldéhydes vinyliques β-chlorés avec Na_2S et les halocomposés $X-CH_2-R$ (R = groupements attracteurs tels que NO_2, $COOC_2H_5$, CN, etc.) constitue une nouvelle méthode générale de synthèse de composés thiophéniques simples ou complexes, substitués en position-2 par le groupement R. Les rendements sont de l'ordre de 20 à 70 % suivant la nature de ce dernier.

Avec les composés $X-CH-(R')-COOC_2H_5$ (avec R' = alcoyle ou aryle) on obtient un ester sulfuré aldéhydique dont l'hydrolyse alcaline comme l'acide correspondant, cyclisé au cours de la distillation en composé thiophénique substitué en 2 par R'. Cette méthode convient particulièrement pour la synthèse d'aryl-5 et de cycléno-4.5 thiophènes substitués en -2.

Nous avons décrit récemment une méthode générale de synthèse d'hétérocycles séléniés, par condensation d'aldéhydes vinyliques β-chlorés (I) avec Na_2Se et le bromacétate d'éthyle.

Dans la présente Note, nous transposons cette technique simple à la série thiophénique à partir de Na_2S et dans des conditions opératoires appropriées. Cette méthode permet un développement beaucoup plus général que celle d'Hauptmann-Ricci [(2)-(5)] basée sur la condensation des aldéhydes (I) avec les acides mercaptoacétiques et que celle préconisée récemment (6) pour la préparation d'amino-3 benzo [b] thiophènes à partir de Na_2S et d'o-nitrobenzonitriles.

$$R_1-CO-CH_2-R_2 \xrightarrow[DMF]{POCl_3} R_1-C(Cl)=C(CHO)-R_2 \quad (I)$$

(I) —[1) Na_2S, DMF; 2) X-CH(R')-R (II)]→

- catalyseur basique (R'=H) → (III) thiophène R_1, R_2, 2-R
- sans catalyseur (R'=H) → $R_1(S-CH_2-R)C=C(R_2)CHO$ + (III)
- avec ou sans catalyseur, R' = alcoyle ou aryle, $R=COOC_2H_5$ → (IV) $R_1(S-CH(R')-COOC_2H_5)C=C(R_2)CHO$ —[1) hydrolyse; 2) distillation]→ thiophène R_1, R_2, 2-R'

(II)
- X = Br
  - R' = H : R = $COOC_2H_5$ (*a*), NO_2 (*b*), COC_6H_5 (*c*), $COCH_3$ (*f*), $O-C_6H_4-NO_2$ (*i*), *p*-C_6H_4-NO_2 (*j*), *o*-$C_6H_4-COOC_2H_5$ (*k*),
  - R = $COOC_2H_5$: R' = CH_3 (*d*), C_6H_5 (*e*);
- X = Cl : R' = H : R = CHO (*g*), CN (*h*), $CONH_2$ (*l*).

Le schéma réactionnel ci-dessus conduit en deux étapes à partir d'alcoyl cétones ou de cyclanones mono, poly ([7]) et hétérocycliques ([7]) et de divers halo-composés $X-CH\langle^{R}_{R'}$ (II) aux composés thiophéniques différemment substitués en -2 de façon univoque.

Nous décrivons ici quelques résultats obtenus à partir de la diméthyl-2.2 butanone-3 **A** ($R_1 = C_4H_{9t}$, $R_2 = H$), de la propiophénone **B** ($R_1 = C_6H_5$, $R_2 = CH_3$), et de la cyclohexanone **C** (R_1, $R_2 = (CH_2)_4$).

TABLEAU I

C_4H_9(t)–CO–CH_3 (A) → $_tC_4H_9$-thiophène-R (III A) → $_tC_4H_9$-thiophène

R	(II)	(III A)	Rdt (%)
$COOC_2H_5$	*a*	Éthoxycarbonyl-2 tertiobutyl-5 Th (III A_a)	47
NO_2	*b*	Nitro-2 tertiobutyl-5 Th (III A_b)	61
$CO-C_6H_5$	*c*	Benzoyl-2 tertiobutyl-5 Th (III A_c)	65

Abréviation utilisée : Th = thiophène.

TABLEAU II

C_6H_5–CO–CH_2–CH_3 (B) → C_6H_5, CH_3-thiophène-R (ou R') (III B) → C_6H_5, CH_3-thiophène

R	R'	(II)	(III B), (IV B)	Rdt (%)
$COOC_2H_5$	H	*a*	Éthoxycarbonyl-5 méthyl-3 phényl-2 Th (III B_a)	65
$COOC_2H_5$	CH_3 / CH_3	*d*	Ester aldéhyde (IV B_d) / Diméthyl-3.5 phényl-2 Th (III B_d)	53

Abréviation utilisée : Th = thiophène.

L'hydrolyse des esters (III A_a), (III B_a) et (III C_a), suivie de la décarboxylation des acides correspondants (Cu-quinoléine) conduit respectivement aux tertiobutyl-2 thiophène (III A) (R = H), méthyl-3 phényl-2 thiophène (III B) (R = H) et tétrahydro-4.5.6.7 benzo [*b*] thiophène (III C) (R = H).

L'acétylation du méthyl-3 phényl-2 thiophène affecte la position -2 du noyau thiophénique et conduit à la méthylcétone (V) ((III B), $R = COCH_3$).

La réduction ($LiAlH_4-AlCl_3$) de la cétone (III C_c) conduit au benzyl-2 tétrahydro-4.5.6.7 benzo [*b*] thiophène (VI) ((III C), $R = CH_2-C_6H_5$).

La structure des composés décrits a été vérifiée par analyses centésimale et spectrographique ultraviolet, infrarouge, RMN). Le mode opératoire sera décrit dans un autre recueil ([7]).

DESCRIPTION DES COMPOSÉS OBTENUS :

(III A_a) $C_{11}H_{16}O_2S$, $É_{17}$ 174,5-175°, $n_D^{20°}$ 1,509 4, huile jaune; tertiobutyl-2 thiophène $C_8H_{12}S$, $É_{16}$ 58,5°, $n_D^{20°}$ 1,497 5 [$n_D^{23°}$ 1,497 1 ([8])].

(III A_b) $C_8H_{11}O_2SN$, $É_{1,8}$ 120°, paillettes jaunes (MeOH), F 70°.

(III A_c) $C_{15}H_{16}OS$, $É_{1,6}$ 171,5°, paillettes jaune pâle (MeOH), F 63°.

(III B_a) $C_{14}H_{14}O_2S$, $É_{1,5}$ 203°, $n_D^{20°}$ 1,585 0, huile jaune : acide correspondan,t $C_{12}H_{10}O_2S$, paillettes incolores (benzène), F 151°. Méthyl-3 phényl-2 thiophène $C_{11}H_{10}S$, $É_{16}$ 135°, huile incolore réfringente, $n_D^{20°}$ 1,620 9.

(V) $C_{13}H_{12}OS$, $É_{2,5}$ 180°, paillettes incolores (MeOH), F 67°; oxime $C_{13}H_{13}ONS$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 142°.

C → (III C) [R (ou R')]

TABLEAU III

R	R′	(II)	Tétrahydro-4.5.6.7 Bz Th (III C)	Rdt (%)
$COOC_2H_5$	H	*a*	Éthoxy carbonyl-2 (III C_a)	77
$COOC_2H_5$	CH_3	*d*	Ester aldéhyde (IV C_d)	54
	CH_3		Méthyl-2 (III C_d)	61
$COOC_2H_5$	C_6H_5	*e*	Ester aldéhyde (IV C_e)	85
	C_6H_5		Phényl-2 (III C_e)	50
NO_2	H	*b*	Nitro-2 (III C_b)	72
$CO-C_6H_5$	H	*c*	Benzoyl-2 (III C_c)	91
$COCH_3$	H	*f*	Acétyl-2 (III C_f)	52
CHO	H	*g*	Formyl-2 (III C_g)	45
CN	H	*h*	Cyano-2 (III C_h)	30
$C_6H_4-NO_2$	H	*i*	*o*-nitro phényl-2 (III C_i)	76
p-$C_6H_4-NO_2$	H	*j*	*p*-nitro phényl-2 (III C_j)	75
o-$C_6H_4COOC_2H_5$	H	*k*	*o*-éthoxycarbonyl phényl-2 (III C_k)	27
$CONH_2$	H	*l*	Carboxamido-2 (III C_l)	25

Abréviation utilisée : Bz Th = benzo [*b*] thiophène.

(III B_d) $C_{12}H_{12}S$, $É_{16}$ 151°, $n_D^{20°}$ 1,612 6, huile incolore.

(III C_a) $C_{11}H_{14}O_2S$, $É_{16}$ 193°, $n_D^{20°}$ 1,537 6, huile jaune contenant un peu d'ester aldéhyde (IV C_a); acide correspondant $C_9H_{10}O_2S$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 196°; amide (III C_l) $C_9H_{11}OSN$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 164°, obtenu aussi par synthèse au moyen du chloracétamide. Tétrahydro-4.5.6.7 benzo [*b*] thiophène $C_8H_{10}S$, $É_{16}$ 92°, $n_D^{20°}$ 1,560 0 liquide incolore [$n_D^{20°}$ 1,572 ([9])]. (III C_d) $C_9H_{12}S$, $É_{16}$ 103°, $n_D^{20°}$ 1,547 1, huile incolore.

(III C_e) $C_{14}H_{14}S$, paillettes incolores (alcool), F 84°.

(III C_b) $C_8H_9O_2SN$, $É_2$ 140°, paillettes jaunes (MeOH), F 73°. (III C_c) $C_{15}H_{14}OS$, paillettes incolores (MeOH), F 71°.

(VI) $C_{15}H_{16}S$, $É_2$ 163°, $n_D^{20°}$ 1,594 9, huile jaune pâle.

(III C_f) $C_{10}H_{12}OS$, $É_{16}$ 182-183°, paillettes incolores (éther de pétrole), F 35° [indiqué comme liquide ([9])]; oxime $C_{10}H_{13}OSN$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 156° [154° ([9])]; dinitro-2.4 phénylhydrazone $C_{16}H_{16}O_4SN_4$, paillettes rouge grenat (alcool-benzène), F_{inst} 260° [F_{inst} 265° ([9])].

(III C_g) $C_9H_{10}OS$, $É_{17}$ 158°, huile jaune pâle; oxime $C_9H_{11}OSN$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F_{inst} 170°; dinitro-2.4 phénylhydrazone $C_{15}H_{14}O_4SN_4$, paillettes rouges (alcool-benzène), F_{inst} 261° [F_{inst} 255° ([10])].

(III C_h) C_9H_9SN, $É_{2,6}$ 147°, huile jaune, $n_D^{20°}$ 1,578 6.

(III C_i) $C_{14}H_{13}O_2SN$, paillettes brun rouge (alcool), F 48°.

(III C_j) $C_{14}H_{13}O_2SN$, paillettes brunes (alcool), F 143°.

(III C_k) $C_{17}H_{18}O_2S$, $É_{2,7}$ 220°, huile jaune, $n_D^{20°}$ 1,587 6.

(*) Séance du 14 avril 1975.

([1]) P. Cagniant, P. Perin, G. Kirsch et D. Cagniant, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 37.

([2]) S. Hauptmann, M. Weissenfels, M. Scholz, E. M. Werner, H. J. Köhler et J. Weisflog, *Tetrahedron Letters*, (11), 1968, p. 1317.

([3]) A. Ricci, D. Balucani, C. Rossi et A. Croisy, *Bull. Scient. Fac. Chim. Ind. Bologna*, 27, 1969, p. 279.

([4]) N. D. Trieu et S. Hauptmann, *Z. Chem.*, 13, 1973, p. 57.

([5]) S. Hauptmann et E. M. Werner, *J. Prakt. Chem.*, 314, 1972, p. 499.

([6]) J. R. Beck et J. A. Jahner, *J. Org. Chem.*, 39, 1974, p. 3440.

([7]) P. Cagniant et G. Kirsch (à paraître au *Bull. Soc. chim. Fr.*).

([8]) P. Cagniant et D. Cagniant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1956, p. 1152.

([9]) P. Cagniant, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 100; P. Cagniant et D. Cagniant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1953, p. 62.

([10]) P. Cagniant et D. Cagniant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1955, p. 1252.

Université de Metz,
Laboratoire de Chimie Organique,
Faculté des Sciences,
Ile du Saulcy,
57000 *Metz.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Propriétés de nitriles substitués ou non en ortho par un groupe hydroxy en série thiophénique et furannique.* Note (*) de MM. **Jan Pankiewicz**, **Bernard Decroix** et **Jean Morel**, présentée par M. Georges Champetier.

A partir des monoamidines du thiophène et du furanne nous synthétisons les dihétérocycles du type thiényl-pyrimidine; nous étudions leur nitration et l'action du butyllithium. Nous décrivons, en outre, les synthèses des hydroxy-3 imido-2 thiophène, cyano-2 hydroxy-3 thiophène, et quelques unes de leurs propriétés.

En série furannique E. Schröder et coll. (1) avaient synthétisé la furyl-2 pyrimidine par condensation de la furamidine-2 avec des diméthyl amino acroléïnes α-substituées. Nous avons synthétisé les furyl-2 et -3, thiényl-2 et -3 pyrimidines avec des rendements atteignant 60 % par condensation des amidines correspondantes (2) avec la N-méthyl N-phényl amino-3 acroléine (3) (voie A), une autre voie a été explorée en série thiophénique (voie B).

C≡N → C(=NH, HCl)OEt → C(=NH)NH₂, HCl

B

CH₂(COOEt)₂

A

OH OH

POCl₃ → Cl Cl

H₂/Pd

Les rendements selon les voies choisies sont du même ordre de grandeur, cependant la voie A plus rapide est préférable.

La nitration modérée des quatre dihétérocycles précités a donné les résultats suivants :

4, 3, 5, 2, 1 X, N	Rendement total (%)	Position de NO_2 4 (%)	5 (%)
X = S — 2	81	65	35
X = S — 3	80	0	100
X = O — 2	6	0	100
X = O — 3	0	—	—

En série thiophénique l'action du butyllithium conduit à une addition sur le cycle pyrimidinique [(4), (5)].

Par chauffage des chlorhydrates des iminoéthers nous obtenons avec de très bons rendements les amides correspondants, en milieu aqueux nous obtenons les esters.

L'extension de ces synthèses a été faite en série thiophénique pour obtenir l'hydroxy-3 imido-2 selon le schéma réactionnel suivant :

1) Bu Li, I_2 2) Cu CN ; ,HCl ; $H^{\oplus}$, Et OH ; NH_3 ; Δ ; CH_3-CO-CH_2 / CH_3-CO ; C_6H_5-N(CH_3)-CH=CH-CHO

La condensation du cyano-2 hydroxy-3 thiophène avec la N-méthyl N-phényl amino-3 acroléine conduit directement à l'[hydroxy-3 thiényl-2]-2 pyrimidine.

La suite des autres réactions s'effectue avec de bons rendements et permet notamment d'obtenir très facilement le cyano-2 hydroxy-3 thiophène et le carbamoyl-2 hydroxy-3 thiophène, qui semble être décrit ici pour la première fois.

Le cyano-2 hydroxy-3 thiophène est un composé de départ très intéressant, notamment pour l'obtention aisée de cycles fusionnés par condensation avec les composés carbonylés α-halogénés ([6]) du type thiéno-[3.2-*b*] furanne suivant la réaction

$$\xrightarrow[K_2\ CO_3]{Cl-CH_2-CO-CH_3}$$

Cet acétyl-2 amino-3 thiéno-[3.2-*b*] furanne est parfaitement stable, ainsi que l'amino-3 cyano-2 thiéno-[3.2-*b*] furanne synthétisé selon

$$\xrightarrow[K_2\ CO_3]{Cl-CH_2-CN}$$

Les spectres de résonance magnétique nucléaire ainsi que les analyses centésimales sont en accord avec les formules proposées.

(*) Séance du 28 avril 1975.

(1) R. ALBRECHT, K. GUTSCHE, H. J. KESSLER et E. SCHRÖDER, J. *Medic. Chem.*, 13 (4), 1970, p. 733.
(2) B. DECROIX et P. DUBUS, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 343.
(3) Société Oril, 76210 Bolbec.
(4) H. B. REDERECK, R. GOMPPER et H. HERLINGER, *Angew. Chem.*, 70, 1958, p. 571.
(5) H. BREDERECK, R. GOMPPER et H. HERLINGER, *Chem. Ber.*, 91, n° 2, 1958, p. 832.
(6) F. A. TROFIMOV, G. F. LELYAK, L. I. SHEVCHENKO et A. N. GRINEV, *Khim geterotsikl Soedinienij*, 9, 1974, p. 1171.

Laboratoire de Chimie organique des Hétérocycles,
Institut scientifique de Haute-Normandie,
76130 *Mont-Saint-Aignan.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Acylation, par l'anhydride acétique, de la cyclohexylidèneaniline métallée par un Grignard.* Note (*) de M. **Jacques Thomas**, présentée par Henri Normant.

La cyclohexylidèneaniline métallée par un Grignard réagit, avec l'anhydride acétique en excès, en conduisant aux produits N- et C-acylés, ce dernier étant prépondérant sous contrôle cinétique. Par suite d'un équilibre la réaction évolue vers la formation du produit N-acylé. Des conditions plus énergiques permettent d'obtenir une biacylation.

Il a été montré que les réactifs acylants, et notamment Ac_2O [(1) à (3)], conduisent généralement avec les énolates magnésiens à un mélange des produits O- et C-acylés.

Nous nous sommes proposé d'étudier l'acylation, par l'anhydride acétique, d'une base de Schiff métallée à partir de différents organométalliques tels que magnésien, zincique et cadmien : ceci afin d'étudier l'éventuelle compétition entre la N- et la C-acylation, fonction de plusieurs facteurs, notamment de la nature du solvant et de celle du métal de l'organométallique, qui sont susceptibles de modifier l'interaction entre l'anion ambident et le cation, pouvant nous permettre éventuellement d'accéder à des réactions régiosélectives.

Dans cette Note, nous rapportons nos premiers résultats concernant l'action, sur Ac_2O utilisé en excès quintuple, de l'anion (B) de la cyclohexylidèneaniline (A) métallée par un Grignard.

Des produits légers tels que la cyclohexanone, l'aniline, la base de Schiff de départ et l'acétanilide sont séparés de produits plus lourds (C), (D) et (E) que nous isolons par CPV préparative et selon leur ordre d'élution :

(A) $=N-C_6H_5$ —[Et—MgX (X=Br, I)]→ (B) $N-C_6H_5$ ⊖ ⊕ MgX + Et—H

5 Ac_2O
puis hydrolyse par
$NaHCO_3$

(C) $N-C_6H_5$, $C=O$, CH_3 + (D₁) ⇌ (D₂) + (E) ; (D₃)

(C) est le produit de N-acylation. (D), produit de C-acylation, n'est pas sous la forme cétoimine (D_1) mais, par suite d'un équilibre tautomère, se présente sous la forme éneamine (D_2). En effet, on observe notamment :

– Dans le spectre infrarouge (CCl_4), deux fortes absorptions voisines $\nu = 1\,605$ et $1\,590\ cm^{-1}$ dont l'attribution est ambiguë;

– Dans le spectre RMN (CCl_4), un singulet $\delta = 12{,}6.10^{-6}$.

Ces caractéristiques spectrales sont identiques à celles de la N-phénylacétylacétoneimine (CCl_4) qui n'existe que sous la forme éneamine chélatée [4].

(E), produit d'une biacylation sur le carbone et l'azote, sera examiné plus loin.

La métallation d'une base de Schiff est d'autant plus difficile que le carbone en α de C=N est substitué [5]. Comme d'autre part les organomagnésiens saturés ne sont pas des bases très puissantes, la métallation de (A) par ces derniers n'est pas des plus facile. Aussi peut-on se demander quel est le comportement de la base de Schiff non métallée (A), si elle est présente dans le mélange réactionnel.

Il est connu que l'électrophilie du groupe C=N est très faible [5]. Cela devrait limiter les possibilités de condensation du type aldolique entre (B) et (A). Effectivement, dans nos conditions de travail, nous n'avons pas observé le produit de condensation correspondant. D'autre part, en l'absence d'organomagnésien, nous avons observé que (A) traité dans des conditions identiques à celles choisies pour former et acyler l'anion (B), ne conduit qu'aux produits légers précédemment cités. La formation des produits (C), (D) et (E), et donc leurs proportions relatives, ne sont donc imputables qu'à la condensation de (B) sur l'anhydride acétique.

Nous avons constaté que les proportions relatives des produits (C), (D) et (E) varient avec la nature du contrôle auquel est soumise la réaction d'acylation.

1° Quand on travaille dans des conditions cinétiques et que l'analyse du mélange réactionnel est menée rapidement (essais 1, 2 et 3 du tableau I), on n'obtient que les produits C- et N-acylés, la compétition étant en faveur de la C-acylation.

TABLEAU I

X = Br, solvant = THF

Essai	t^e (°C)	Introduction en	Hydrolyse au bout de [a]	N-acylation (%) [b]	C-acylation (%) [b]	Acylation totale (%)
1	0	50 s	50 s	26	74	38
2	0	50 s	5 mn	25	75	52
3	0	20 mn	20 mn	27	73	40
4	0	20 mn	1 h	40	60	52
5	0	20 mn	3 h	52	48	50

[a] A compter du début de l'introduction.

[b] Les rendements relatifs sont obtenus par dosage en CPV.

2° (*a*) Avec le temps (essais 4 et 5), la réaction évolue vers la formation du produit N-acylé au détriment du produit C-acylé. Cette évolution doit faire intervenir l'intermédiaire (B') de la C-acylation, suivant le schéma ci-après.

La réversibilité de cette réaction permet ainsi de retrouver les réactifs qui se recondenseront, augmentant la proportion de N-acylation.

$=\bar{N}-C_6H_5$ ⟷ $\bar{N}-C_6H_5$ $\oplus$ Mg X

(B)

$CH_3-C(=\bar{O})-OCOCH_3$ ⇌ $=\bar{N}-C_6H_5$; $C-\bar{O}|^{\ominus}\ {}^{\oplus}MgX$; H ; CH_3 ; $OCOCH_3$

(B')

évolution autarcique ou par hydrolyse avec Na HCO_3 → produit C-acylé

(*b*) Dans les conditions plus énergiques, notamment par élévation de la température et des concentrations, on obtient (E).

TABLEAU II

Solvant = Et_2O

X	t^e (°C)	Introduction	Hydrolyse au bout de	N-acylation	C-acylation	Biacylation
				(% relatif) (*)		
Br.	0	Très rapide	1 h	47	53	0
I.	0	»	1 h	53	34	13
Br.	20	»	1 h	54	36	10
I.	20	»	1 h	58	16	26

(*) Acylation totale de l'ordre de 55 %.

(E) semble se former à partir du produit C-acylé : l'intermédiaire (B') pouvant conduire de lui-même au cours du temps au produit C-acylé, ce dernier (ou l'anion correspondant) pourra se condenser avec Ac_2O en excès.

Des diverses structures possibles, celle qui correspond à une biacylation (sur le carbone et l'azote) concorde avec les principaux résultats de l'infrarouge : $\nu = 1\,666\ cm^{-1}$ (C=O d'amide tertiaire) et $1\,686\ cm^{-1}$ (C=O d'une cétone fortement conjuguée); ainsi que ceux de la RMN (CCl_4), où l'on observe notamment deux singulets $\delta = 1{,}77$ et $2{,}12.10^{-6}$.

Des travaux sont en cours pour préciser, dans des conditions cinétiques, l'influence du solvant et du métal.

(*) Séance du 28 avril 1975.

(1) H. O. House, W. L. Respess et G. M. Whitesides, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 3128.
(2) P. Angibeaud et M. J. Lagrange, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1506.
(3) H. O. House, R. A. Auerbach, M. Gall et N. P. Peet, *J. Org. Chem.*, 38, 1973, p. 514.
(4) G. O. Dudek, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 548.
(5) G. Wittig et H. Reiff, *Angew. Chem. internat. Edit.*, 7, 1968, p. 7.

Laboratoire de Chimie organométallique,
Université de Paris-Sud,
Centre d'Orsay,
91405 *Orsay.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Obtention d'hétérocycles azotés par action du N-éthyl-hexabutyldistannazane sur des dérivés dihalogénés.* Note (*) de MM. **André Roubineau** et **Jean-Claude Pommier**, présentée par M. Henri Normant.

Les auteurs montrent que des dérivés halogénés X $(CH_2)_nX$ avec $n = 3$, 4 ou 5 réagissent avec le N-éthyl hexabutyldistannazane pour conduire avec de bons rendements à l'hétérocycle azoté correspondant : azétidine, pyrrolidine ou pipéridine.

Des travaux effectués au laboratoire (1) ont permis de montrer que la réaction générale entre les halogénures d'alkyle et le diéthylaminotributylétain consiste en une substitution conduisant à une amine tertiaire et à un halogénure de tributylétain.

$$Bu_3SnNEt_2 + RX \rightarrow Bu_3SnX + RNEt_2$$

Ces résultats ont d'ailleurs été confirmés par ceux de Sommer et Neumann (2) d'une part, et de Lorberth (3) d'autre part.

Dans le cadre de notre étude des dérivés aminés de l'étain, nous avons envisagé le cas du N-éthyl hexabutyldistannazane qui présente deux liaisons étain-azote susceptibles de réagir avec des dérivés halogénés.

Il est possible cependant de mettre en œuvre la réactivité d'une seule d'entre elles par exemple avec un dérivé monohalogéné. En effet, nous avons pu montrer qu'avec le chlorure de benzyle, la monosubstitution intervient avec un rendement de 70 % conduisant au benzyléthylaminotributylétain,

$$(Bu_3Sn)_2NEt + PhCH_2Cl \rightarrow Bu_3SnN(Et)CH_2Ph + Bu_3SnCl$$

Si on envisage maintenant le cas de dérivés dihalogénés, l'amine stannique obtenue lors de la première substitution comportera sur une même chaîne à la fois une liaison Sn–N et une liaison C–X,

$$(Bu_3Sn)_2NEt + X-(\overset{|}{\underset{|}{C}})_n-X \rightarrow Bu_3SnX + Bu_3Sn-\underset{Et}{\underset{|}{N}}-(\overset{|}{\underset{|}{C}})_n-X$$

On peut prévoir que ces dérivés ne seront pas stables et qu'il sera alors possible d'assister à une nouvelle substitution intra ou intermoléculaire, ceci pouvant conduire à deux types d'hétérocycles azotés contenant soit un, soit deux hétéroatomes.

$$Bu_3Sn-\underset{Et}{\underset{|}{N}}-(\overset{|}{\underset{|}{C}})_n-X \longrightarrow Bu_3SnX + \overbrace{(\overset{|}{\underset{|}{C}})_n \quad N}-Et$$

$$2\,Bu_3Sn-\underset{Et}{\underset{|}{N}}-(\overset{|}{\underset{|}{C}})_n-X \longrightarrow 2\,Bu_3SnX + Et-N\begin{matrix}(\overset{|}{\underset{|}{C}})_n\\ (\overset{|}{\underset{|}{C}})_n\end{matrix}N-Et$$

En effet, une étude similaire effectuée dans le cas des stannoxanes avait montré que selon la taille du cycle susceptible de se former, on pouvait obtenir un hétérocycle mono ou dioxygéné (4).

TABLEAU

Réactions du N-éthylhexabutyldistannazane avec des dérivés halogénés.

Composés dihalogénés	Produits obtenus	É (°C)	Rdt (*) (%)
Dibromo-1.2 éthane	Br-CH = CH_2	Piège à −80 sous 300 mm Hg	60
Dibromo-1.3 propane	Complexe	—	—
Dibromo-1.3 butane	N-Et, CH_3	$É_{200}$ = 39	55
Dichloro-1.3 butane	N-Et, CH_3	$É_{200}$ = 39	60
Dibromo-1.4 butane	N-Et	$É_{100}$ = 50	65
Dichloro-1.4 butane	N-Et	$É_{100}$ = 50	60
Dibromo-1.5 pentane	N-Et	$É_{100}$ = 65	60
Dichloro-1.5 pentane	N-Et	$É_{100}$ = 65	50

(*) Les valeurs indiquées concernent des produits purs et distillés.

Notre étude a porté sur quelques dérivés dihalogénés du type $X-(\overset{|}{\underset{|}{C}})_n-X$ avec n = 2, 3, 4 ou 5 et X = Cl ou Br. Les résultats que nous avons obtenus sont rassemblés dans le tableau et montrent que jamais l'amine stannique intermédiaire du type

$Bu_3Sn-N(Et)-(C)_n-X$ ne peut être isolée. Celle-ci doit très vraisemblablement se décomposer au chauffage comme le font ses homologues oxygénés [(5), (6), (7)] selon une cyclisation intramoléculaire pour conduire à un hétérocycle azoté et à l'halogénure de tributylétain :

$$(Bu_3Sn)_2NEt + X-(C)_n-X \longrightarrow 2\,Bu_3SnX + \overbrace{(C)_n\ \ N-Et}$$

Les réactions ont toujours été réalisées à partir de quantités stœchiométriques de réactifs. Le mélange réactionnel, placé dans le ballon d'un appareillage à distiller est chauffé à environ 150°C sous un vide réduit variant de 100 à 300 mm de mercure selon les manipulations.

Toutefois, il apparaît quelques difficultés pour la séparation de l'hétérocycle azoté du milieu réactionnel. En effet, l'halogénure de tributylétain formé au cours de la réaction se complexe avec l'amine tertiaire présente dans le milieu, ce phénomène intervenant d'une manière plus ou moins marquée selon la taille du cycle et son degré de substitution. C'est ainsi que dans la série des azétidines, avec le dibromo-1.3 propane, nous n'avons pas pu extraire l'azétidine du milieu, celle-ci restant complexée alors qu'avec le dichloro ou le dibromo-1.3 butane, il est possible d'isoler la N-éthyl méthyl-2 azétidine.

Le dibromo-1.2 éthane constitue un cas limite. En effet, l'élimination est ici favorisée par rapport à la substitution et comme cela avait été observé avec les stannoxanes, celle-ci est majoritaire, le bromure de vinyle étant isolé avec un rendement de 60 %. Dans les autres cas, les rendements sont convenables et les résultats obtenus avec les azétidines, généralement peu faciles d'accès, nous permettent de penser que les stannazanes peuvent constituer des intermédiaires intéressants en synthèse organique.

(*) Séance du 26 mai 1975.

(1) J. C. Pommier, A. Duchene et J. Valade, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 4677.
(2) R. Sommer et W. P. Neumann, *Angew. Chem.*, 78, 1966, p. 546.
(3) J. Lorberth, *J. Organometal. Chem.*, 16, 1969, p. 235.
(4) J. C. Pommier et J. Valade, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2697.
(5) B. Delmond, J. C. Pommier et J. Valade, *J. Organometal. Chem.*, 47, 1973, p. 337.
(6) B. Delmond, J. C. Pommier et J. Valade, *J. Organometal. Chem.*, 50, 1973, p. 121.
(7) B. Delmond, J. C. Pommier et J. Valade, *J. Organemetal. Chem.*, 35, 1972, p. 91.

Laboratoire de Chimie organique
et Laboratoire de Chimie
des Composés organiques du silicium
et de l'étain,
associé au C. N. R. S.,
Université de Bordeaux I,
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Propriétés des sels d'α-cétoceteniminylphosphonium : addition des anions α-cyano esters ou α-cyanoimides et cyclisation.* Note (*) de

Mmes **Françoise Texier**, **Évelyne Marchand** et M. **André Foucaud**, présentée par M. Henri Normant.

Les α-cyano esters **2** ou les α-cyanoimides **1**, traités par Br_2PPh_3 en présence de triéthylamine, conduisent à des céténimines **7** ou **10** qui sont cyclisés à chaud en oxazines-1.3.

Il a été récemment montré que l'action d'une phosphine [(2), (3)] ou d'un phosphite de triisopropyle ou de tributyle (1) sur les α-cyano α-bromo imides ou les α-cyano α-bromo esters conduisaient respectivement aux oxazines-1.3 **3** ou **4** respectivement. Nous montrons, dans la présente Note, que ces oxazines **3** et **4** peuvent être obtenues plus aisément et avec d'excellents rendements en traitant un α-cyano imide **1** ou un α-cyano ester **2** par $Br_2P\,\Phi_3$, dans le benzène anhydre, en présence d'un excès de NEt_3 (tableau).

L'oxazine qui dérive de l'ester **2**, R = $\Phi\,CH_2$ aurait plutôt la structure **5** qui dérive de **4** par prototropie. Les propriétés spectroscopiques (RMN, infrarouge) militent en faveur de cette structure. Cette prototropie est aussi observée dans le cas de l'oxazine **8**.

L'oxazine **4**, R = Φ_2 C (CN) n'a pas été isolée. Seul, son produit d'hydrolyse **6**, R = Φ_2 C (CN) est obtenu.

En traitant, à froid, deux moles d'imide **1**, R = Φ par une mole de $Br_2P\,\Phi_3$ dans le benzène anhydre, on isole à côté de l'oxazine **3**, R = Φ (4 %), un composé nouveau cristallisé, peu stable en solution, dont les propriétés spectroscopiques [(Nujol, cm^{-1}) 2 030,

1 740, 1 680, 1 575] sont en accord avec la structure du céténimine 7, Rdt 76 %. Ce composé, chauffé dans le benzène anhydre, donne l'oxazine 3, R = Φ.

schéma 1

Un mécanisme probable de formation du céténimine 7 est donné dans le schéma 1.

La cyclisation du céténimine 7 est comparable à celles de systèmes analogues rapportés dans la littérature [(4), (5)].

TABLEAU

Oxazines

Composés	F (°C)	Rdt (%)	Spectre infrarouge (cm^{-1})	Spectres RMN
3, R = Φ........	270	80	(2)	–
3, R = Φ CH_2....	270	80	(2)	–
4, R = Φ........	175	52	1680, 1629, 1549	4,16 s (3 H), 3,56 s (3H)
5...............	176	52	1695, 1615, 1560	3,26 s (2H), 3,47 s (3H), 3,88 s (3H)
6, R = $Φ_2$ C (CN).	160	80	2230, 1753, 1713, 1613	4,44 s (1H), 3,35 s (3H)
8...............	237	45	1749, 1709, 1680, 1608	8,08 s (1H), 7,76 s (1H), 3,84 s (3H) 7,0-7,6 m (30 H), 2,96 s (3H)
11..............	260	55	1736, 1673, 1643	3,48 s (3H), 2,32 s (3H), 2,40 q 4H)
12..............	232	–	1748, 1720, 1670, 1648	4,96 s (1H), 2,56 s (3H), 2,80 s (3H) 3,0-3,5 m (4H), 7,0-8,0 m (35H)
13..............	236	–	2219, 1734, 1659, 1618	9,94 s (1H), 3,2 s (AH), 2,3 s (3H)

En traitant à froid un mélange d'un équivalent d'imide **1**, R = Φ et d'un équivalent d'ester **2**, R = Φ CH_2 par un équivalent de $Br_2P\,Φ_3$, en présence de NEt_3, on isole, à côté de **3**, R = Φ (12 %) du céténimine **7** (Rdt 32 %) et de l'oxazine **5** (environ 10 %),

une oxazine nouvelle **8** (13 %) dont la structure est en accord avec les propriétés spectrales (infrarouge, RMN, masse); les rendements sont donnés par rapport à $Br_2P\,\Phi_3$. Cette oxazine peut aussi être obtenue (Rdt 66 %), à côté de **3**, R = Φ (10 %) et **5** (5 %) en traitant l'iminophosphoranne **9** préparé selon (2) par l'ester **2** en présence de NEt_3.

8 **9**

De la même façon, en traitant à froid, le mélange équimoléculaire d'imide **1**, R = Φ CH_2 et d'ester **2**, R = Φ_2 C (CN) par $Br_2P\,\Phi_3$ en présence de NEt_3, on isole, à côté de petites quantités d'oxazines **3**, R = Φ CH_2 et **6**, R = Φ_2 C (CN), le céténimine **10** (ν C=C=N = 2 025 cm^{-1}), cristallisé, insoluble dans le benzène, aisément hydraté en amide **12**, F 232°. Thermolysé, ce céténimine donne lentement (14 h sous azote sec à 80°) l'oxazine **11**.

10 **11**

13 **12**

Par contre, la réaction entre **1**, R = Φ CH_2, **2**, R = Φ_2 (CN) C, $Br_2P\,\Phi_3$ et NEt_3, conduite à l'ébullition de la solution benzénique, donne l'oxazine **13**, F 236°, à côté des oxazines **6**, R = Φ_2 (CN) C (30 %) et **3**, R = Φ CH_2 (20 %).

Il est probable que les oxazines proviennent de la cyclisation irréversible d'un céténimine comme **7** ou **10**. La formation de ce céténimine est sans doute réversible, du moins à chaud en présence de NEt_3, ce qui permet d'expliquer la formation de l'oxazine **13** à chaud, alors qu'à partir des mêmes réactifs, à froid, on obtient le céténimine **10**, précurseur de l'oxazine **11**.

Tous les produits du tableau ont des analyses centésimales correctes et les masses moléculaires de **3**, **5**, **8**, **11** et **13** ont été déterminées par spectroscopie de masse.

(*) Séance du 2 juin 1975.

(1) E. Corre, M. F. Chasle et A. Foucaud, *Tetrahedron*, 23, 1972, p. 5055.
(2) M. F. Pommeret-Chasle, A. Foucaud et M. Hassairi, *Tetrahedron*, 30, 1974, p. 4181.
(3) M. Svilarich-Soenen, M. F. Pommeret-Chasle et A. Foucaud, *Bull. Soc. chim. Fr*, 1975, p. 820.
(4) G. Höfle, *Tetrahedron Letters*, 1974, p. 347.
(5) W. Steglich, E. Bushmann et O. Hollitzer, *Angew. Chem.*, Intern. Ed., 13, 1974, p. 533.

Groupe de Chimie structurale,
Équipe associée au C. N. R. S.,
Université de Rennes,
B. P. n° 25 A,
35031 *Rennes Cedex.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Composition et stabilité des complexes mixtes iodure-sulfite de l'argent* (I). Note (*) de Mmes **Anne Pailliotet**, **Françoise Garatin** et M. **Jacques Pouradier**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

La solubitilé de l'iodure d'argent dans les solutions aqueuses d'iodure et de sulfite alcalins a été déterminée à 25°C. Les mesures, faites à force ionique constante (sulfite + sulfate = 1,0 M), ont mis en évidence la formation de complexes mixtes iodure-sulfite de l'argent (I) dont les principaux sont :

$$AgI(SO_3)^{2(-)}, \quad pK_{app} = 9{,}2,$$

$$AgI(SO_3)_2^{4(-)}, \quad pK_{app} = 10{,}2,$$

$$AgI_2(SO_3)^{3(-)}, \quad pK_{app} = 12{,}5.$$

Plusieurs complexes mixtes de l'argent (I) ont été décrits, mais peu de renseignements ont été publiés concernant ceux qui se forment dans les révélateurs solvants photographiques. Pour une étude en cours, nous avons déterminé les constantes de stabilité des divers complexes qui rendent compte de la solubilité de l'argent (I) dans les solutions mixtes d'iodure et de sulfite alcalins.

TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE. — La solubilité de l'argent (I) a été mesurée à l'aide de la pile :

Électrode d'argent	solution aqueuse NaI m 1 Na_2SO_3 m 2 Na_2SO_4 1 − (m 1 + m 2)	Électrode de référence au calomel saturée

dont on suivait le potentiel, en fonction de la quantité de nitrate d'argent ajouté, jusqu'au changement de pente accompagnant le début de la précipitation.

La cellule de mesure, thermorégulée à 25 ± 0,1°C, était garnie d'un revêtement noir pour éviter la photolyse des sels d'argent.

Quelques essais préliminaires ont permis de préciser le domaine de prépondérance des complexes mixtes et les mesures ont porté sur des solutions dont les concentrations étaient comprises entre les limites indiquées ci-après :

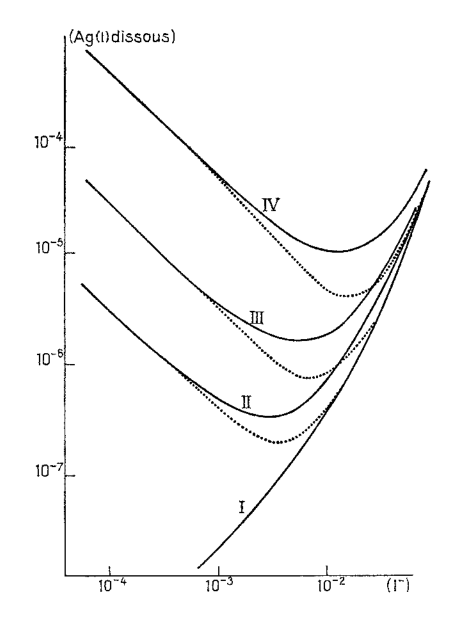
$$Na_2SO_3 : 0 - 1{,}0\ M, \qquad NaI : 1.10^{-4} - 5.10^{-2}\ M, \qquad Na_2SO_4 : q.s.\ 1{,}0\ M.$$

La concentration de l'iodure restant toujours faible, tandis que celle du sulfite pouvait atteindre 1,0 M, on a adopté un sel neutre homologue du sulfite pour maintenir la force ionique constante.

Compte tenu des produits de solubilité des divers sels d'argent impliqués, la phase solide en équilibre avec les solutions saturées est toujours constituée d'iodure d'argent.

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS. — L'addition d'iodure dans une solution de sulfite entraîne tout d'abord une diminution de la solubilité de l'argent (I), puis après que celle-ci soit passée par un minimum assez plat, une recroissance marquée. A titre indicatif, quelques exemples sont reportés sur la figure (traits pleins), chaque courbe correspondant à la concentration en sulfite indiquée en légende.

Aux faibles teneurs en iodure, toutes les courbes obtenues sont assimilables à des droites de pente — 1,0. Elles traduisent ainsi l'intervention prépondérante dans ce domaine des complexes homogènes du sulfite et leur extrapolation permet d'évaluer l'influence de ces complexes pour toutes les autres conditions expérimentales.



Concentration en sulfite de sodium.
I : 0,0 M, II : 0,1 M, III : 0,3 M, IV : 1,0 M.

L'écart entre les différentes courbes s'amenuise lorsque la teneur en iodure augmente, et, pour les valeurs les plus élevées envisagées, toutes tendent à se confondre avec celle obtenue en l'absence de sulfite. Ce comportement montre que les complexes homogènes de l'iodure jouent alors le rôle principal.

Dans la zone du minimum les courbes expérimentales s'écartent significativement de celles (pointillé) représentant la participation conjuguée de l'ensemble des complexes homogènes argento-iodure et argento-sulfite. L'exaltation de la solubilité peut atteindre et même dépasser un facteur trois. Liée à la synergie des deux produits de coordination, elle n'est explicable que par la formation de complexes mixtes.

L'analyse des courbes potentiométriques avant précipitation n'ayant pas permis de déceler la présence de complexes polynucléaires, il apparaît que l'argent est dissous sous forme de complexes mononucléaires. En représentant par $AgI_i(SO_3)_j^{(i+2j-1)(-)}$ (avec

$i \geqq 1, j \geqq 1$) les divers complexes mixtes susceptibles de se former en solution et par K_{ij} leurs constantes de dissociation, on peut écrire :

$$(1) \qquad [\text{Ag dissous à l'état de complexes mixtes}] = \sum [\text{AgI}_i(\text{SO}_3)_j^{(i+2j-1)(-)}]$$

$$= s_{\text{AgI}} \sum \frac{[\text{I}^-]^{i-1}[\text{SO}_3^=]^j}{\text{K}_{ij}}.$$

La force ionique étant maintenue constante par addition de sel neutre, on peut introduire dans cette équation les constantes de dissociation apparentes inhérentes à la force ionique considérée et faire intervenir les concentrations des solutés. On a alors

$$(2) \qquad (\text{Ag dissous à l'état de complexes mixtes}) = s_{\text{AgI}} \sum \frac{(\text{I}^-)^{i-1}(\text{SO}_3^=)^j}{\text{K}_{\text{app}\,ij}}.$$

De par sa configuration, l'ion argent fixe au maximum quatre produits de coordination ($i+j \leqq 4$), ce qui autorise six complexes mixtes et l'équation (2) explicitée devient

$$(3) \qquad \frac{(\text{I}^-)\,(\text{Ag dissous à l'état de complexes mixtes})}{s_{\text{AgI}}} = \sum_{i=1}^{4} \sum_{j=1}^{4-i} \frac{(\text{I}^-)^i(\text{SO}_3^=)^j}{\text{K}_{\text{app}\,ij}}.$$

La détermination des constantes correspondantes nécessite de disposer d'un minimum de six équations indépendantes. En réalité il en faut davantage en raison des incertitudes expérimentales ($\sigma \sim 10\,\%$) et les calculs ont envisagé les résultats de plus de cent mesures individuelles portant sur quarante mélanges différents.

La résolution du système de quarante équations à six inconnues a été réalisée par la technique du moindre carré des écarts avec la calculatrice « Hewlett-Packard » 9 820 A ([1]). Elle a montré la nette prépondérance des trois complexes mixtes les moins coordonnés, à savoir $\text{AgI}(\text{SO}_3)^{2(-)}$, $\text{AgI}(\text{SO}_3)_2^{4(-)}$ et $\text{AgI}_2(\text{SO}_3)^{3(-)}$ qui, avec une précision satisfaisante, rendent compte des solubilités mesurées. Le calcul conduit à leur attribuer les pK apparents suivants :

$$\text{AgI}(\text{SO}_3)^{2(-)}, \qquad \text{pK}_{\text{app}} = 9{,}2,$$
$$\text{AgI}(\text{SO}_3)_2^{4(-)}, \qquad \text{pK}_{\text{app}} = 10{,}2,$$
$$\text{AgI}_2(\text{SO}_3)^{3(-)}, \qquad \text{pK}_{\text{app}} = 12{,}5.$$

En raison des substitutions progressives des produits de coordination, il est probable que les complexes les plus coordonnés se forment également, mais les incertitudes expérimentales ne permettent pas de calculer leurs pK dont on peut seulement évaluer une limite supérieure

$$[\text{AgI}(\text{SO}_3)_3^{6(-)} \sim 8{,}5 - \text{AgI}_2(\text{SO}_3)_2^{5(-)} \sim 11{,}5 - \text{AgI}_3(\text{SO}_3)^{4(-)} \sim 13].$$

Remarque. — Les données de cette étude ont permis accessoirement de déterminer les pK des complexes homogènes et les valeurs obtenues sont en accord avec celles publiées par ailleurs [(2), (3)].

(*) Séance du 21 mai 1975.

(1) J. SHAPIRO, Texas A and M University College Station-Texas, membre du « Calculator Users Club », Hewlett-Packard.

(2) H. CHATEAU, M. DURANTE et B. HERVIER, *Sc. Ind. phot.*, 2, 27, 1956, p. 81-90 et 257-262; J. BOURDON, H. CHATEAU et A. M. MAILLIET, *Sc. Ind. phot.*, 2, 28, 1957, p. 486-493.

(3) I. LEDEN, *Acta Chem. Scand.*, 10, 1956, p. 540-547 et 812-821; I. LEDEN et C. PARK, *Acta Chem. Scand.*, 10, 1956, p. 535-539.

Centre de Recherches de la Société Kodak-Pathé,
30, *rue des Vignerons,*
94300 *Vincennes.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Nouvelle préparation et propriétés de l'ion hexatungstique* $W_6O_{19}^{2-}$. Note (*) de MM. **Michel Boyer** et **Bernard Le Meur**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'ion $W_6O_{19}^{2-}$ est préparé par acidification de l'ion WO_4^{2-} en solution dans le méthanol. Cet ion est réductible électrochimiquement suivant un processus monoélectronique. Les relations avec les autres isopolytungstates sont précisées.

En solution aqueuse, l'acidification de l'ion tungstate WO_4^{2-} conduit à un certain nombre de polyanions, caractérisés par leur degré de condensation n et le rapport d'acidification P/n suivant l'équation de formation :

$$(1) \qquad n\,WO_4^{2-} + pH^+ \rightarrow H_x W_n O_{(4n-(p-x)/2)}^{(2n-p)-} + \frac{p-x}{2} H_2O.$$

La nature des espèces polytungstiques obtenues dépend de la force ionique et de l'électrolyte utilisé ([2]). Nous envisageons dans ce travail l'influence de la nature du solvant sur les produits obtenus.

A. Étude potentiométrique de l'acidification de l'ion WO_4^{2-} dans le méthanol. — Le tungstate de sodium cristallisé est difficilement soluble dans le méthanol anhydre. La mise en solution est plus aisée si l'on utilise un produit précipité par addition d'éthanol dans une solution aqueuse concentrée de tungstate de sodium. Le précipité isolé, lavé à l'alcool et séché à l'éther se redissout facilement dans le méthanol jusqu'à des concentrations voisines de 6.10^{-2} M/l. Afin de ne pas introduire d'eau au cours du dosage, l'acidification est effectuée à l'aide d'une solution de gaz chlorhydrique sec dans le méthanol anhydre de concentration environ 1 M/l.

Les électrodes utilisées sont d'une part une électrode de verre « Beckmann » et d'autre part une électrode de référence au calomel dont l'électrolyte est constitué d'une solution saturée de chlorure de potassium dans le méthanol. Nous n'avons pas cherché à connaître la valeur exacte des pH en solution dans le méthanol, seule la position des sauts de pH nous intéressant.

On appellera x le nombre de moles H^+ ajoutées par mole de tungstate.

La courbe de titrage d'une solution de tungstate dans le méthanol présente deux sauts de pH. Le premier est obtenu pour $x = 1{,}16$ et le second pour $x = 1{,}66$.

En solution diluée ($WO_4^{2-} \leqq 10^{-3}$), aucun précipité n'apparaît au cours du titrage. Si la solution est plus concentrée ($WO_4^{2-} \geqq 10^{-2}$), un précipité apparaît au voisinage de $x = 1{,}16$. Ce précipité se redissout lorsque l'acidification est poursuivie au-delà de 1,16. Les conditions de formation et de redissolution de ce précipité révèlent qu'il s'agit de l'hexatungstate habituellement appelé paratungstate de sodium.

En $x = 1{,}66$ le saut de pH ne correspond à aucun composé connu en solution aqueuse, l'oxyde tungstique WO_3 précipitant avant que ce rapport d'acidification soit atteint.

B. ÉTUDE SPECTROPHOTOMÉTRIQUE ULTRAVIOLETTE DE L'ACIDIFICATION DE L'ION WO_4^{2-} DANS LE MÉTHANOL. — En solution de concentration 5.10^{-3} dans le méthanol les spectres des solutions ont été tracés pour différentes valeurs de x (*fig.* 1), après un temps d'équilibre de 1 h environ. Au-delà de $x = 1,16$ les spectres passent par un point isobestique à 252 nm. Les courbes traduisant la variation de la densité optique en fonction de x (*fig.* 2) présentent deux cassures en $x = 1,16$ et 1,66 confirmant la formation des deux composés signalés plus haut. Le spectre du deuxième ($x = 1,66$) présente un maximum d'absorption à 275 nm. Il ne correspond à aucun isopolyanion déjà isolé.

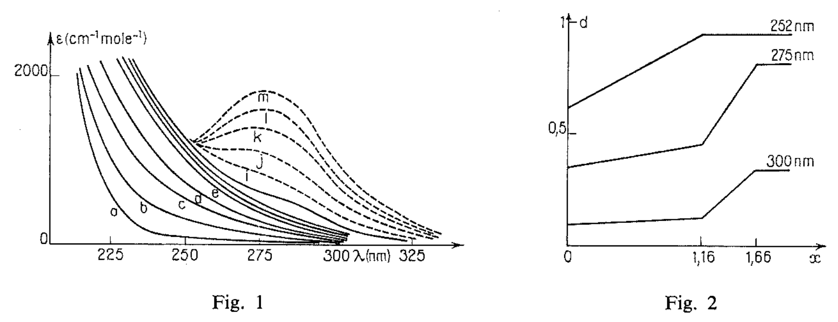


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Spectres ultraviolet de solutions de tungstate acidifiées dans le méthanol en fonction de (x) : *a* (0), *b* (0,2), *c* (0,4), *d* (0,6), *e* (0,8), *f* (0,9), *g* (1), *h* (1,1), *i* (1,2), *j* (1,3), *k* (1,4), *l* (1,5), *m* (1,6).

Fig. 2. — Variation de la densité optique de solutions acidifiées dans le méthanol.

C. PRÉPARATION DE L'ISOPOLYANION OBTENU EN $x = 1,66$. — Une solution de concentration 5.10^{-2} M/l de tungstate de sodium dans le méthanol est acidifiée au rapport $x = 1,7$ à chaud par une solution de gaz chlorhydrique anhydre dans le méthanol. Cette solution est ensuite portée quelques minutes à ébullition, puis refroidie et additionnée de bromure de tétrabutylammonium. Un précipité blanc se forme. Ce composé est recristallisé dans l'acétonitrile. Son analyse conduit à la formule W_6O_{19} $[N(C_4H_9)_4]_2$, qui est identique à celle du composé préparé par F. Jahr [3] par hydrolyse de l'ester $WO(OCH_3)_4$ par l'hydroxyde de tétrabutylammonium. Les spectres infrarouges de ces deux composés se recouvrent d'ailleurs exactement [[3]-[4]] ce qui confirme que les deux préparations conduisent au même composé.

D. PROPRIÉTÉS DE L'ANION $W_6O_{19}^{2-}$. — L'hexatungstate de tétrabutylammonium est soluble dans l'acétonitrile, le N-N diméthyl formamide, le N-N diméthyl acétamide et l'acétone. L'ion $W_6O_{19}^{2-}$ est réductible sur électrode de mercure en une vague de réduction bien définie de potentiel de demi-vague $-1,25$ V si l'on opère en solution 0,1 M de tétrafluoroborate de tétrabutylammonium dans l'acétonitrile (électrode de référence : Ag/Ag^+ 0,01 M dans CH_3CN) (*fig.* 3 *a*). L'ion $W_6O_{19}^{2-}$ peut également être polarographié dans des milieux hydroalcooliques tamponnés par des acides à demi neutralisés ($ClCH_2CO_2H$, Cl_2CHCO_2H, Cl_3CCO_2H, HCO_2H, CH_3CO_2H). Dans tous les cas le potentiel de demi-vague ne dépend pas du couple acide-base choisi. Il en résulte que la réduction s'effectue sans consommation de protons. Sur électrode de mercure stationnaire, un balayage linéaire de potentiel montre que la réduction est réversible (*fig.* 3 *b*). L'écart entre les potentiels de pic anodique et cathodique correspond à la fixation de 1 électron

par polyanion. La réduction préparative sur cathode de mercure a été effectuée sur une solution de concentration $1{,}59.10^{-3}$ M en polyanion dans l'acétonitrile avec du tétrafluoroborate de tétrabutylammonium 0,1 M comme électrolyte support. La vague cathodique passe dans la région anodique de façon réversible et la réduction s'arrête quand le polyanion a fixé 1 *e*. On obtient alors une solution jaune dont le spectre est caractérisé par une bande d'absorption à 980 nm ($\varepsilon = 283$) et une bande à 405 nm ($\varepsilon = 189$). Un épaulement apparaît également vers 500 nm (*fig.* 4). Le milieu étant aprotique, la

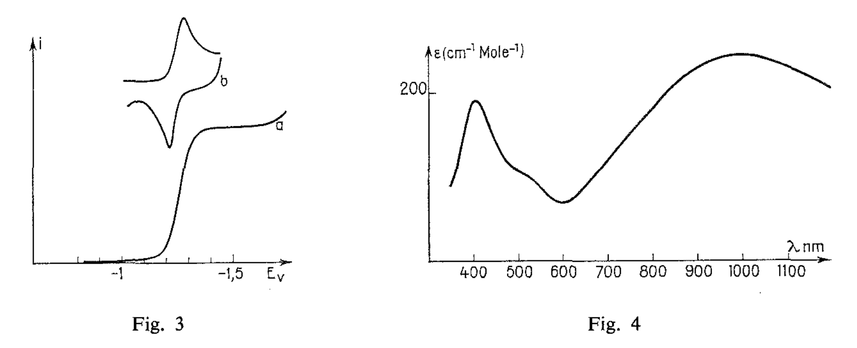


Fig. 3 Fig. 4

Fig. 3. — Polarogrammes de $W_6O_{19}^{2-}$ dans l'acétonitrile.
(*a*) classique; (*b*) sur goutte de mercure stationnaire.

Fig. 4. — Spectre d'absortion en lumière visible de $W_6O_{19}^{3-}$ dans l'acétonitrile.

réduction s'effectue sans échange de protons ce qui est en accord avec les résultats de la polarographie. Cette propriété se conserve lorsque le tungstène est partiellement substitué par du niobium [([6])-([7])].

L'hexatungstate de tétrabutylammonium est insoluble dans l'eau, mais l'ion $W_6O_{19}^{2-}$ peut être préparé dans le méthanol (*cf.* préparation) et la solution peut être ensuite additionnée d'eau.

Le spectre de la solution évolue alors rapidement en passant par deux points isobestiques à 266 et 303 nm, le spectre final étant celui du tungstate Y ([5]). Le temps de demi-réaction de cette transformation est de 8 mn à 25°C dans l'eau.

Inversement le tungstate Y dissous dans le méthanol évolue lentement, le spectre de la solution faisant apparaître la bande caractéristique de l'hexatungstate. Le temps de demi-réaction de la transformation tungstate Y → hexatungstate est de 4 jours à 35°C dans le méthanol.

Dans des mélanges hydroalcooliques de compositions variables, les deux espèces sont en équilibre, les proportions d'hexatungstate étant d'autant plus grandes que le milieu est plus riche en alcool.

En milieu hydroalcoolique riche en alcool (98 %) l'ion ψ métatungstique ([5]) évolue également en hexatungstate.

Pour conclure, notons qu'un certain nombre de solvants organiques (dioxanne, acétone, N-N diméthyl formamide, DMSO, acétonitrile) se comportent comme le méthanol vis-à-vis de l'acidification de l'ion WO_4^{--}. Le pourcentage d'hexatungstate formé en

$x = 1{,}66$ est d'autant plus important que la proportion de solvant est plus grande, dans les limites de la miscibilité avec l'eau.

(*) Séance du 26 mai 1975.

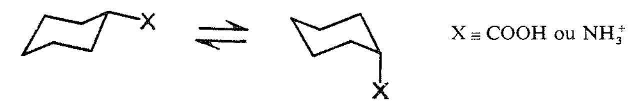
(1) P. Souchay, M. Boyer et F. Chauveau, *Pure and Appl. Chem.*, 34, 1972, p. 161-172.
(2) B. Le Meur et P. Souchay, *Rev. Chim. Minér.*, 9, 1972, p. 501.
(3) K. F. Jahr, J. Fuchs et R. Oberhauser, *Chem. Ber*, 101, 1968, p. 477-481.
(4) J. Fuchs et K. F. Jahr. *Z. Naturforsch.*, 23 *b*, 1968, p. 1380.
(5) F. Chauveau, M. Boyer et B. Le Meur, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 479.
(6) M. Dabbadi et M. Boyer, *J. Inorg. Nucl. Chem.* (à paraître).
(7) M. Dabbadi, M. Boyer et J-P. Launay (à paraître).

Laboratoire de Chimie des Métaux de Transition,
Université Pierre-et-Marie-Curie,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE PHYSIQUE ORGANIQUE. — *Influence du diméthylsulfoxyde sur l'acidité de dérivés du cyclohexane.* Note (*) de Mlle **Jitka Kirchnerova**, MM. **Jean-Claude Halle**, **Patrick G. Farrell**, **Robert Schaal** et **John T. Edward**, présentée par M. Henri Normant.

Les constantes d'acidité de l'acide cyclohexane carboxylique, du cation cyclohexylammonium et des dérivés tertiobutylés en 4 sont mesurées dans onze mélanges eau-DMSO. Les résultats indiquent un effet appréciable du groupement *t*-Bu sur l'acidité. Contrairement au comportement de l'épimère *cis*, nous montrons que celui de l'acide *trans* tertiobutyl-4 cyclohexane carboxylique est identique à ceux des acides acétiques.

L'ionisation des acides cyclohexane carboxyliques et des cations cyclohexylammoniums est sensible à la configuration axiale ou équatoriale de la fonction acide, de sorte que l'analyse conformationnelle [(1)-(2)] et l'étude de l'équilibre du système mobile [(3)-(4)]



avaient été abordées à partir des constantes d'acidité. Cependant, cet examen n'a pu être entrepris qu'en faisant appel à des hypothèses qui peuvent *a priori* paraître plus ou moins contestables. C'est ainsi que Stolow (3) et Sicher (4) ont indépendamment développé une méthode qui repose sur la comparaison des constantes d'acidité de l'acide cyclohexane carboxylique (X≡COOH) ou du cation cyclohexylammonium (X≡NH_3^+) avec celles des dérivés tertiobutylés en 4 (*t*-Bu) correspondants, en attribuant au substituant *t*-Bu la configuration unique équatoriale. Ils identifient ainsi la situation à celle qui caractérise les tertiobutyl-4 cyclohexanols (X≡OH) dans la pyridine (5). Dans le but d'estimer les constantes qui régissent les quatre équilibres simultanés dans les mélanges hydroorganiques contenant respectivement 66 % de diméthylformamide (3) et 80 % de méthylcellosolve (4), Stolow et Sicher admettent d'autre part, que l'introduction du groupement *t*-Bu est sans action sur l'acidité des fonctions carboxylique et ammonium, ce qui revient à attribuer à ce substituant une constante σ de Hammett pratiquement nulle. Dans la mesure où le diméthylsulfoxyde, solvant non donneur de liaison hydrogène, est de nature à accroître notablement les constantes de réaction [(6) à (8)] et notamment celles des acides acétiques (8), nous avons jugé souhaitable de vérifier cette hypothèse en analysant l'influence du passage progressif de l'eau au DMSO sur le pK_a des acides *trans* et *cis* tertiobutyl-4 cyclohexane carboxyliques II et III, des cations *trans* et *cis* cyclohexylammoniums V et VI, et des composés non tertiobutylés correspondants I et IV. La technique potentiométrique utilisée, qui consiste à mesurer à l'électrode d'hydrogène les niveaux d'acidité des tampons préparés à partir des acides, a déjà été décrite (9).

Les résultats consignés dans le tableau indiquent clairement que le groupement *t*-Bu n'est pas sans incidence sur l'acidité des fonctions COOH et NH_3^+ puisque selon cette hypothèse, le pK_a de l'acide non substitué devrait, soit être encadré par ceux des homologues tertiobutylés quelle que soit la composition du milieu mixte, soit s'identifier à l'un d'eux. Cette situation n'est, en effet, observée que dans les mélanges contenant entre 40 et 85 % de diméthylsulfoxyde pour l'acide cyclohexane carboxylique I et seulement au-delà de 90 % de DMSO en ce qui concerne le cation cyclohexylammonium IV. Il semble donc qu'il soit nécessaire d'attribuer au substituant *t*-Bu un faible effet donneur.

Néanmoins, pour mettre incontestablement en cause l'hypothèse de Stolow et Sicher, il fallait nous assurer de la signification thermodynamique des constantes d'acidité des composés tertiobutylés relatives aux milieux eau-DMSO, liée à l'unicité conformationnelle de ces composés comme le suggèrent les résultats d'Eliel (5). Nous avons utilisé pour cela les corrélations linéaires mises en évidence entre les pK^S de divers acides acétiques mesurés dans les milieux eau-DMSO (S) et les pK aqueux (pK^E) correspondants (10). Rappelons que ces relations linéaires sont une application directe de l'équation de Hammett : $pK^S_H - pK^S_X = \sigma_X . \rho^S$. Si nous interpolons sur chaque droite $pK^S_X = f(pK^E_X)$ la valeur du pK^S de l'acide *trans* tertiobutyl-4 cyclohexane carboxylique (II), relatif à l'un des mélanges contenant entre 20 et 95 % de DMSO, nous obtenons avec une excellente précision la constante d'acidité aqueuse : $pK^E_{II} = 5,11 \pm 0,02$, que la trop faible solubilité dans l'eau de l'acide ne nous a pas permis de mesurer directement. En revanche, un traitement identique appliqué à l'isomère *cis* (III) ne conduit pas à une valeur aqueuse unique mais à des interpolations variant de 5,26 à 5,52. Ceci prouve que, contrairement à l'épimère *trans*, le comportement du composé *cis* ne permet pas de l'intégrer à la famille homogène constituée par les acides acétiques. Ce résultat est fondamental car, tout en confirmant la conformation unique des échantillons II et III il démontre, pour la première fois à notre connaissance, l'appartenance des acides cyclohexane carboxyliques équatoriaux à la famille homogène constituée par les acides acétiques. L'encombrement plus important de la fonction carboxylique en position axiale (11) peut expliquer l'exclusion de cet épimère de la famille précédente. A cet égard, signalons que l'acidité de l'épimère *cis* (III) est moins sensible à la teneur en solvant dipolaire aprotique que l'homologue *trans* (II) ce qui rejoint les conclusions de Cremlyn relatives à l'étude dans les milieux eau-acétone de quelques amino acides dérivés de la décaline (1).

TABLEAU

pK_a *dans les milieux mixtes eau*-DMSO *à* 20°C.

% DMSO en masse	Composés n° I	II	III	V	IV	VI
0	4,91 (a)	–(b)	–(b)	10,70 (c)	–(b)	–(b)
10,8	5,03	–(b)	–(b)	10,66	–(b)	–(b)
21,3	5,23	5,40	5,84	10,53	10,43	10,35
31,7	5,53	5,60	6,04	10,42	10,34	10,24
41,4	5,84	5,85	6,27	10,33	10,24	19,14
51,2	6,29	6,19	6,59	10,25	10,19	10,08
61,2	6,83	6,75	7,15	10,13	10,10	10,04
70,5	7,56	7,45	7,86	10,13	10,08	10,01
80,4	8,56	8,48	8,84	10,25	10,20	10,14
86,4	9,44	9,44	9,78	10,46	10,42	10,34
91,0	10,21	10,23	10,50	10,72	10,74	10,64
95,5	11,23	11,36	11,55	11,02	11,06	10,91

(a) Milieu contenant 1 % de DMSO en volume contre 4,900 à 25°C dans l'eau (13).

(b) Solubilité trop faible pour permettre une détermination convenable.

(c) Contre 10,64 à 25°C (14).

Les corrélations $pK^S = f(pK^E)$ préalablement décrites permettent par ailleurs de préciser le pK_a de l'acide *trans* *t*-Bu-4 cyclohexane carboxylique (II) dans le milieu contenant 10,8 % de DMSO : 5,26, et même dans le diméthylsulfoxyde anhydre : $pK_{II}^{DMSO} = 12,9 \pm 0,1$, où les pK^{DMSO} des acides acétique, mono et dichloro acétiques et trifluoroacétique ([12]) sont linéairement reliés aux constantes d'acidité aqueuses ([10]). D'autre part, dans la mesure où la variation entre les acidités des épimères II et III sont peu sensibles à la teneur du milieu jusqu'à 70 % environ de DMSO, nous pouvons déterminer par extrapolation l'acidité aqueuse de III : $pK_{III}^E = 5,53$. Au-delà de 70 % de DMSO les pK de II et III se rapprochent pour tendre vers une valeur voisine dans le DMSO pur.

L'analyse similaire des résultats obtenus pour les divers cations cyclohexylammoniums est plus délicate, car nous ne disposons pas, comme pour les acides acétiques, de corrélations $pK^S = f(pK^E)$. Néanmoins, compte tenu des résultats obtenus pour le cyclohexanol ([5]) et l'acide cyclohexane carboxylique, nous pensons qu'il y a de grandes présomptions pour que le substituant *t*-Bu fixe encore la configuration de la molécule et de l'ion correspondant, conduisant ainsi à un effet non nul sur l'acidité du cation cyclohexylammonium.

(*) Séance du 9 juin 1975.

(1) R. J. W. Cremlyn et M. Chisholm, *J. Chem. Soc.*, (C), 1967, p. 2269.
(2) L. Munday, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 4372.
(3) R. D. Stolow, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 5806.
(4) M. Tichy, J. Jonas et J. Sicher, *Coll. Czec. Chem. Comm.*, 24, 1959, p. 3434.
(5) E. L. Eliel et C. A. Lukach, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 5986.
(6) C. D. Ritchie et R. E. Uschold, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 2821.
(7) I. M. Kolthoff et M. K. Chantooni, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 3843.
(8) J.-C. Halle, et R. Schaal, *Anal. Chim. Acta*, 60, 1972, p. 197.
(9) J.-C. Halle, R. Gaboriaud et R. Schaal, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 2047, J.-C. Halle, R. Harivel et R. Gaboriaud, *Can. J. Chem.*, 52, 1974, p. 1774.
(10) J.-C. Halle, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1109 et *Thèse*, Paris 1971, AO 5780.
(11) D. H. R. Barton et R. C. Cookson, *Quart. Revs.*, 10, 1956, p. 44.
(12) J. Courtot-Coupez et M. Le Demezet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1033; R. L. Benoit et C. Buisson, *Electrochimica Acta*, 18, 1973, p. 105.
(13) R. A. Robinson et R. H. Stokes, *Electrolyte Solutions*, Butterworths 1959, p. 527.
(14) N. F. Hall et M. R. Sprinkle, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 3469.

J. K., P. G. F. et J. T. E. :
Université McGill,
C. P. 6070 *Montréal*, 101 *Canada*;

J.-C. H. et R. S. :
Physicochimie des Solutions, E. N. S. C. P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie*,
75231 *Paris Cedex* 05.

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE. – *Détermination, par la méthode de l'électrode ponctuelle, des courbes d'Ellingham d'oxydation monovalente du cuivre et bivalente du cobalt.* Note (*) de MM. **Gérard Lefebvre, Michel Dirand** et **Jean Hertz**, présentée par M. Georges Chaudron.

On utilise une électrode métallique pointue en contact ponctuel avec un électrolyte solide (zircone stabilisée à la chaux) dans un courant gazeux à potentiel oxygène contrôlé, pour mesurer les enthalpies libres des réactions d'oxydo-réduction des systèmes :

$$4\,Cu + 2\,NiO \rightleftarrows 2\,Cu_2O + 2\,Ni,$$

$\Delta G = 32\,380 - 6{,}18\,T \pm 50$ cal/mole O_2 transférée;

$$2\,Co + 2\,NiO \rightleftarrows 2\,CoO + 2\,Ni,$$

$\Delta G = 970 - 7{,}07\,T \pm 100$ cal/mole O_2 transférée.

L'électrode de référence est un mélange de poudres (Ni, NiO).

L'appareil est décrit dans une précédente publication ([1]). Il comprend deux dispositifs électrochimiques montés en série sur un même circuit d'argon. Le premier appareil est une pompe de purification d'oxygène ([2]), le second la pile de mesure. L'électrolyte solide de cette pile (zircone stabilisée à la chaux) forme un creuset reposant sur une électrode de référence à grande surface, constituée d'un mélange intime de poudre Ni-NiO qui maintient sur la face inférieure du creuset le potentiel oxygène de cet équilibre redox. L'électrode de mesure est une pointe métallique en contact direct avec l'électrolyte solide. Selon les observations de Fabry-Kleitz et Desportes [([3]) et ([4])], il s'établit à l'extrémité acérée du métal, juste à l'interface avec l'électrolyte, un équilibre invariant labile entre l'oxygène de la phase gazeuse, le métal et l'oxyde métallique. La traversée de cet équilibre, après polarisation de l'électrode, permet la mesure transitoire de son potentiel redox. A l'enregistrement potentiel-temps on observe un palier de tension (*fig.*) de durée plus ou moins longue suivant la pression partielle d'oxygène du gaz de travail. Toutefois ce type de pile présente, par rapport aux piles conventionnelles à large électrode, une plus grande résistance interne et il est préférable d'opérer par lecture directe, sans enregistrement graphique, sur un potentiomètre numérique à très haute finesse.

Nous avons étudié par cette méthode les potentiels d'équilibre des systèmes :

$$Cu - Cu_2O\,|\,ZrO_2\,|\,NiO - Ni$$

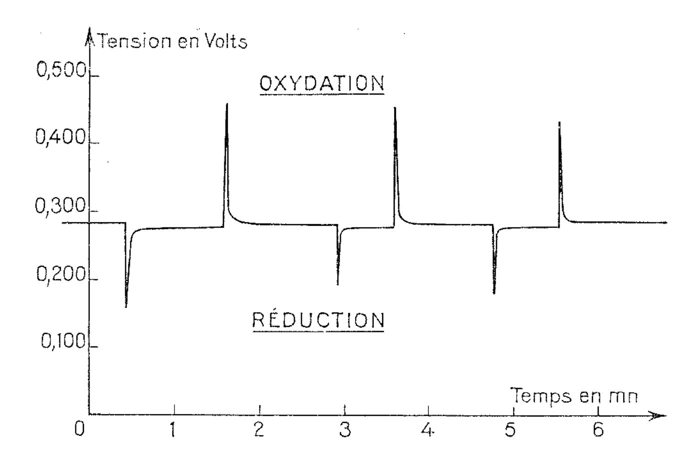
et

$$Co - CoO\,|\,ZrO_2\,|\,NiO - Ni$$

Dans les deux cas, nous procédons par paliers pseudo isothermes successifs, d'une durée voisine de 30 mn chacun, au cours desquels l'électrode est sollicitée par polarisation alternativement positive (oxydation) et négative (réduction). En 1 mn environ le système revient au palier d'équilibre redox (*fig.*) ce qui permet d'effectuer dans un court laps de temps une dizaine de relevés tensiométriques, avant de changer la température : nos valeurs expérimentales se groupent ainsi autour de six ou sept températures. Le cuivre utilisé titre

99,999 %, le cobalt 99,5 %. Le débit d'argon autour de l'électrode est de 0,3 l/mn dans un canal d'alumine de 8 mm de diamètre. La pression partielle d'oxygène à l'introduction du gaz dans le canal est voisine de 10^{-15} atm.

Nous avons effectué pour chacun des systèmes étudiés environ cent mesures échelonnées entre 700 et 1 000°C pour le cuivre et entre 700 et 1 200°C pour le cobalt.



Enregistrement potentiométrique des courbes de dépolarisation d'une électrode ponctuelle en cuivre après polarisation instantanée sous $\pm$ 0,15 V. La tension du retour à l'équilibre est la même après oxydation ou après réduction. Température 800°C. Pression du gaz de travail 10^{-11} atmosphère partielle oxygène. Électrode de référence Ni-NiO.

Les mesures de tensions ΔE sont dépouillées à l'ordinateur par une méthode de régression des moindres carrés suivant deux types de relations :

a. $$\Delta E = a + bT,$$

b. $$\Delta E = A + BT \ln T + CT$$

qui correspondent, pour la loi *a*, à l'invariance de l'enthalpie, pour la loi *b* à sa variation linéaire en T. Dans les deux cas, cuivre ou cobalt, l'ordinateur confond les deux types de relation, le terme en (BT ln T) étant négligeable après la série d'itération :

$$E_{Cu/O_2} - E_{Ni/O_2} = 0{,}3515 - 0{,}670 . 10^{-4}\ T \quad \text{en V},$$

$$E_{Co/O_2} - E_{Ni/O_2} = +0{,}0105 - 0{,}766 . 10^{-4}\ T \quad \text{en V}.$$

Les enthalpies libres correspondantes relatives au transfert de 4 F ($O_2 \leftrightarrows 2\ O^{--}$) valent :

$$\Delta G^{Cu/O_2}_{Ni/O_2} = 32\,380 - 6{,}18\ T \quad \text{cal/mole } O_2,$$

$$\Delta G^{Co/O_2}_{Ni/O_2} = 970 - 7{,}07\ T \quad \text{cal/mole } O_2,$$

avec 1 V = 23 061 cal/F.

En admettant comme valeur conventionnelle ([1]) de l'enthalpie libre standard de l'équilibre $2\ Ni + O_2 \leftrightarrows 2\ NiO$,

$$\Delta G^{o}_{Ni/O_2} = -112\,100 + 40{,}90\ T \quad \text{cal/mole } O_2.$$

Nous trouvons pour l'équilibre $4\ Cu + O_2 \rightleftarrows 2\ Cu_2O$:

$$\Delta G^{\circ}_{Cu/O_2} = -79\,720 + 34{,}72\ T \quad \text{cal/mole } O_2$$

et pour l'équilibre $2\ Co + O_2 \rightleftarrows 2\ CoO$:

$$\Delta G^{\circ}_{Co/O_2} = -111\,100 + 33{,}83\ T \quad \text{cal/mole } O_2.$$

Les écarts-types entre les valeurs expérimentales et les lois de régression linéaire sont :

$$3.10^{-5}\ V \quad \text{pour 89 mesures du système cuivre}$$

et

$$10^{-4}\ V \quad \text{pour 136 mesures du système cobalt.}$$

Toutefois cette grande reproductibilité traduit mal l'erreur de fidélité à long terme que nous estimons à $\pm$ 0,5 mV pour le cuivre et à $\pm$ 1 mV pour le cobalt. Les erreurs absolues seraient donc de $\pm$ 50 cal sur $\Delta G^{Cu/O_2}_{Ni/O_2}$ et $\pm$ 100 cal sur $\Delta G^{Co/O_2}_{Ni/O_2}$.

(*) Séance du 26 mai 1975.

(1) G. Lefebvre, R. Courrier et J. Hertz, *Mém. Sc. Rev. Met.*, 1975 (sous presse).
(2) M. Kleitz, C. Desportes et R. Fabry, *Rev. Gén. Therm.*, 97, 1970, p. 19.
(3) P. Fabry, M. Kleitz et C. Desportes, *J. Sol. Stat. Chem.*, 5, 1972, p. 1.
(4) P. Fabry, M. Kleitz et C. Desportes, *J. Sol. Stat. Chem.*, 6, 1973, p. 230.

Université de Nancy I,
Laboratoire de Thermodynamique métallurgique,
L. A. 159,
Case officielle 140,
54037 *Nancy Cedex.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude de l'évolution de la structure superficielle d'électrodes d'or* (111), *massives et en couches minces, au contact de solutions aqueuses de fluorure de sodium*. Note (*) de MM. **Jean Lecœur**, **Claude Sella**, **Jean-Claude Martin**, Mmes **Léa Tertian** et **Jacqueline Deschamps**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

Des mesures de capacité différentielle en fonction du potentiel C (E), effectuées sur des électrodes d'or (111) massives et en couches minces, montrent qu'un nombre élevé de cycles de polarisation dans le domaine de potentiel (— 0,8; + 1,2) V/(e. c. s.) fait apparaître progressivement un nouveau potentiel de charge nulle vers (— 0,04 ± 0,02) V/(e. c. s.). Une étude systématique de la structure superficielle des électrodes par microscopie et diffraction électroniques révèle qu'un phénomène de « facettage » faisant apparaître des plans de type (110) est à l'origine du changement de potentiel de charge nulle.

Une étude antérieure [1] effectuée sur électrodes monocristallines d'or d'orientation (111), au contact de solutions aqueuses de fluorure de sodium, a montré que les courbes capacité différentielle - potentiel C (E) enregistrées dans le domaine de polarisation (— 0,8; + 1,2) V/(e. c. s.) sont sensiblement différentes de celles obtenues dans le domaine (— 0,4; + 0,6) V/(e. c. s.). En effet, au cours de cycles de balayages en potentiel entre —0,8 et + 1,2 V/(e. c. s.), il apparaît progressivement sur les courbes C (E) un palier situé vers — 0,3 V/(e. c. s.). Les expériences ayant montré que cette évolution des courbes C (E) coïncide avec la présence de réactions faradiques dans cet intervalle de potentiel, l'étude est reprise afin de définir l'origine de ce phénomène.

Les électrodes utilisées sont de trois types :

1° Couches microcristallines présentant une texture « fibreuse » d'axe [111].

2° Couches épitaxiques (111).

3° Faces (111) de monocristaux massifs.

Ce choix a été fait compte tenu que ces trois types de surfaces ont, au contact de solutions aqueuses de NaF, un même potentiel de charge nulle (p. c. n.) (+ 0,33 ± 0,02) V/(e. c. s.) caractéristique d'un même arrangement atomique superficiel de type (111) [2]. Les couches utilisées ont une épaisseur de 1 000 à 1 500 Å.

Afin de définir si les évolutions observées sur les courbes C (E) sont le résultat d'un processus cumulatif, provoqué par les réactions d'oxydations et de réductions successives se produisant à la surface des électrodes au cours des cycles de balayage en potentiel, les expériences ont consisté à effectuer un grand nombre de cycles dans le domaine de polarisation (— 0,8; + 1,2) V/(e. c. s.) et à enregistrer périodiquement les courbes capacité différentielle-potentiel C (E) et intensité-potentiel I (E).

Les courbes C (E) (*fig.* 1) représentent les évolutions observées avec des électrodes en couches minces à texture « fibreuse » [111]. La courbe (*a*) caractérisant l'état initial, est obtenue après une dizaine de cycles. On constate ensuite que le minimum de capacité différentielle, indiquant le voisinage du p. c. n. d'un plan (111) (+ 0,33 ± 0,02) V/(e. c. s.), disparaît progressivement tandis qu'apparaît un nouveau minimum dont le potentiel se situe vers (— 0,04 ± 0,02) V/(e. c. s.). Une série de mesures de C (E), effectuée pour différentes concentrations de NaF a permis de montrer que ce potentiel correspondait à un nouveau p. c. n..

Les courbes obtenues avec les deux autres types d'électrodes sont identiques mais les vitesses d'évolution sont beaucoup plus lentes : environ deux fois plus lentes pour les couches épitaxées (111) et quatre fois plus lentes pour les monocristaux (111).

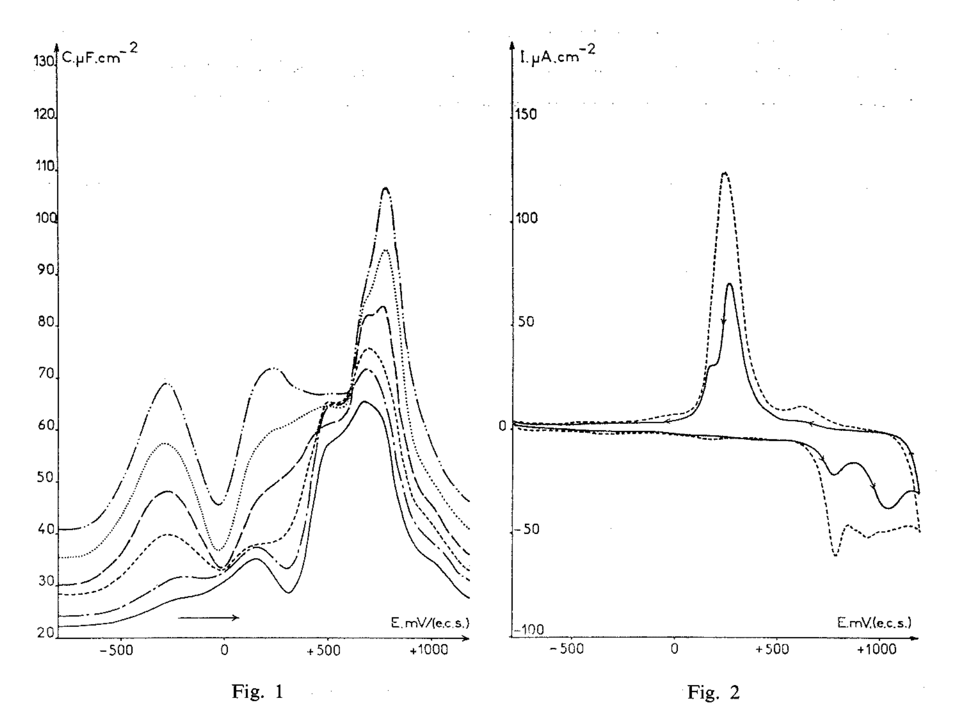


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Courbes C (E) en solution NaF 0,01 M, à 25°C, enregistrées à 10 mV.s^{-1}, 12 Hz. Électrode en couche mince à texture fibreuse [111]. ———— (*a*), courbe initiale obtenue après 10 cycles à 10 mV.s^{-1}. Nombre de cycles à 800 mV.s^{-1} : — - — 100, - - - - - - - - - - 500, — — — 4 000, ... 7 500, — ·· — ·· 23 000.

Fig. 2. — Courbes I (E) en solution NaF 0,01 M, à 25°C, enregistrées à 10 mV.s^{-1}. Électrode en couche mince à texture fibreuse [111]. ———— Courbe initiale obtenue après 10 cycles à 10 mV.s^{-1}, — — — — après 23 000 cycles à 800 mV.s^{-1}.

Un déplacement aussi considérable de la valeur du potentiel de charge nulle ne pouvant avoir pour origine qu'une transformation importante de la structure cristalline superficielle des électrodes, on a donc procédé à une série d'examens de celles-ci, avant et après évolution, par différentes techniques de microscopie et de diffraction électroniques.

Explications des Planches

Planche I

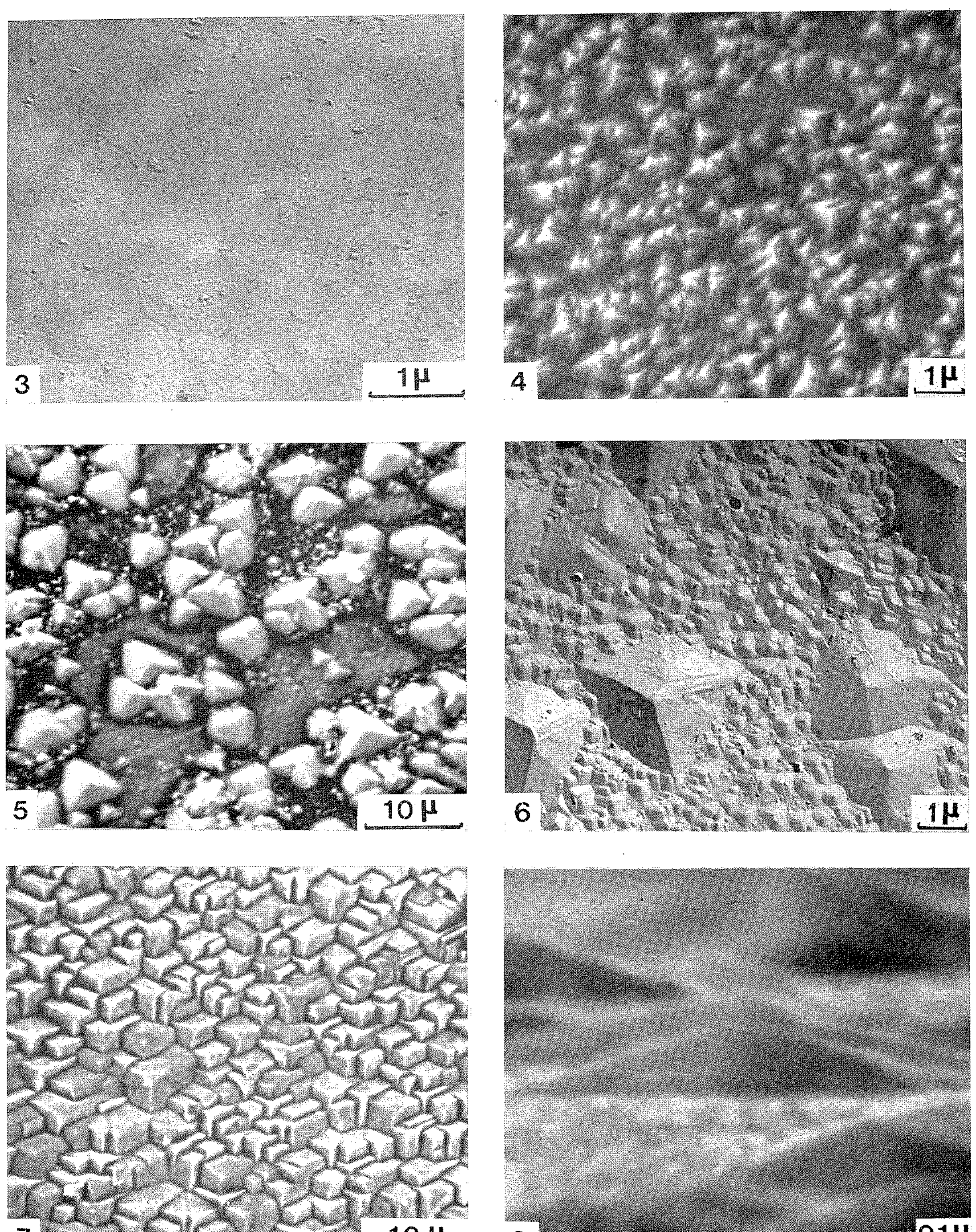
Fig. 3. — Surface initiale d'une électrode en couche mince présentant une texture fibreuse [111].

Fig. 4. — Surface de la même électrode après évolution (M. E. B.).

Fig. 5 et 6. — Surface d'une couche épitaxique (111) après évolution.

Fig. 7. — Surface d'une électrode monocristalline massive (111) après évolution (M. E. B.).

Fig. 8. — Aspect des pyramides au M. E. B. sous incidence rasante (~ 2°).


3
1µ
4
1µ
5
10 µ
6
1µ
7
10 µ
8
0,1µ

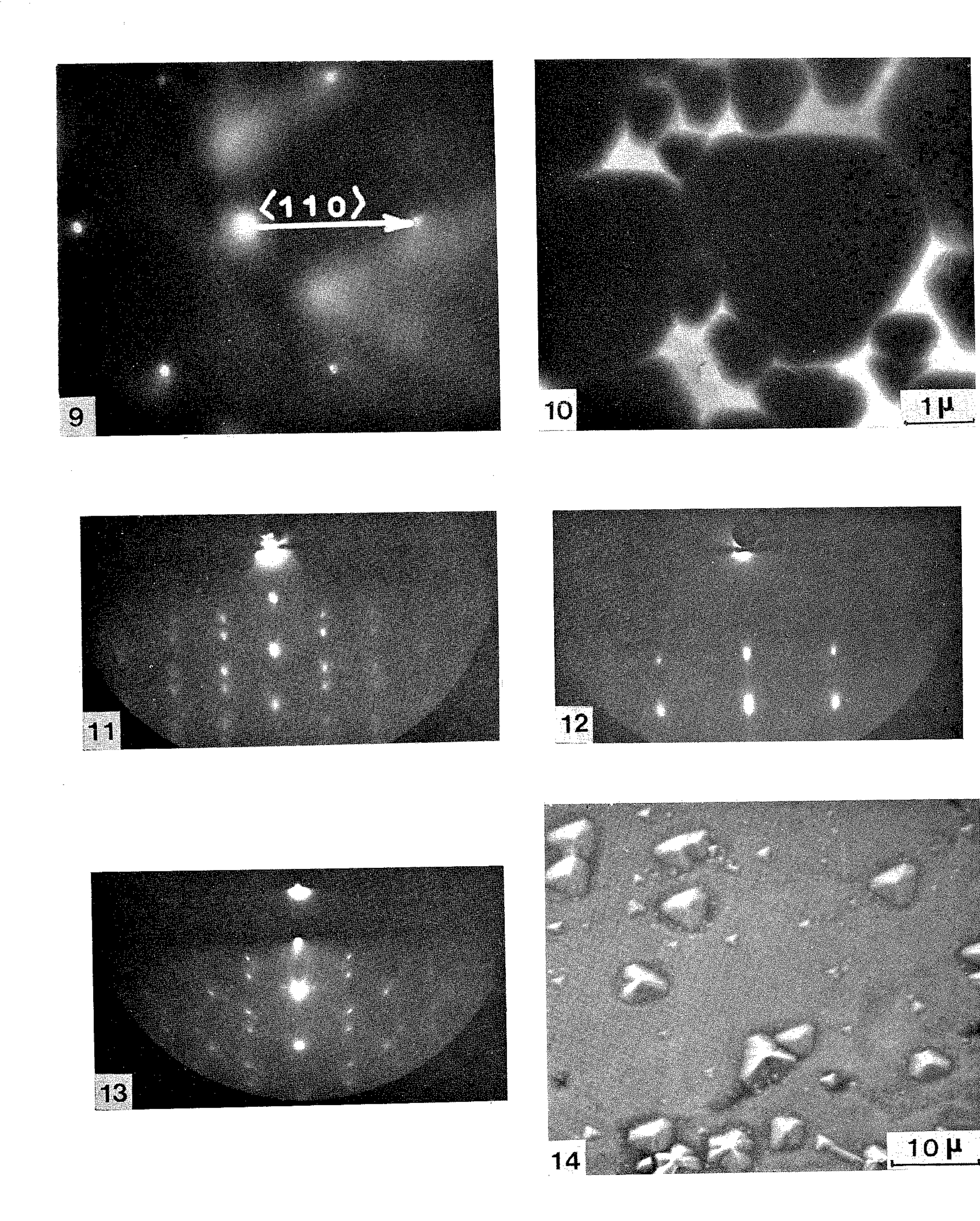

⟨110⟩
9
10
1 µ
11
12
13
14
10 µ

Planche II

Fig. 9 et 10. — Microdiffraction par transmission et micrographie électronique correspondante d'une couche épitaxique (111) après évolution.

Fig. 11 et 12. — Diagrammes de diffraction par réflexion d'une couche épitaxique (111) après évolution : azimuts [110] (*fig.* 11) et [112] (*fig.* 12).

Fig. 13. — Couche à structure fibreuse [111] après évolution; axe de fibre [111] perpendiculaire à la surface.

Fig. 14. — Stade de l'évolution d'une couche épitaxique (111), montrant des pyramides entourées d'une dépression.

On constate que la surface initialement plane (*fig.* 3) se couvre progressivement de pyramides à base triangulaire. Suivant la texture initiale de l'électrode, les pyramides observées au microscope à balayage (M. E. B.) présentent soit une orientation azimutale quelconque dans le cas des couches à texture fibreuse (*fig.* 4), soit deux orientations symétriques dans le cas de couches épitaxiques (*fig.* 5), soit une seule orientation dans le cas d'électrodes monocristallines massives (*fig.* 7). L'examen au microscope électronique de répliques de la surface des électrodes (répliques directes ou doubles empreintes) confirme et précise les structures observées au M. E. B. (*fig.* 6). L'examen direct par transmission en microscopie et microdiffraction électroniques de couches épitaxiques décollées de leur substrat, permet de montrer que le réseau cristallin des pyramides formées est en continuité avec celui de la couche initiale : le diagramme (*fig.* 9), constitué d'une seule famille de taches correspondant au plan (111), est identique avant et après évolution de la couche. En outre, la comparaison de la micrographie par transmission (*fig.* 10) et du diagramme de microdiffraction associé (*fig.* 9) montre que les côtés du triangle de base des pyramides sont orientés suivant des directions [110] du réseau.

La diffraction électronique par réflexion confirme qu'après évolution le diagramme correspond dans tous les cas à celui de la texture initiale : axe [111] toujours perpendiculaire à la surface de l'électrode, texture fibreuse autour de [111] pour les couches du type 1 (*fig.* 13), double orientation pour les couches épitaxiques du type 2 caractérisées par deux orientations symétriques des pyramides (*fig.* 11 et 12). La présence sur ces diagrammes de deux élongations sur les taches les plus intenses telles que (111) ou (222) s'explique par un phénomène de réfraction des électrons à travers les dièdres formés par les facettes des pyramides [3]. La mesure de l'angle entre ces élongations (environ 40°) permet de calculer que les dièdres responsables de cet effet sont formés par des facettes de type (110). Cette caractérisation géométrique des pyramides est confirmée par l'examen au M. E. B. sous incidence rasante (*fig.* 8).

On constate donc, d'une part, que l'accroissement des valeurs de capacité différentielle (*fig.* 1) et du courant faradique (*fig.* 2) sur tout le domaine de polarisation est dû à une extension de la surface réelle de l'électrode et d'autre part, que la valeur du nouveau p. c. n. ($-0{,}04 \pm 0{,}02$) V/(e. c. s.), très voisine de celle obtenue sur électrodes monocristallines (110) ($-0{,}06 \pm 0{,}01$) V/(e. c. s.) [4], s'explique par la présence en forte proportion, à la surface des électrodes, de pyramides dont les faces sont du type (110).

En ce qui concerne les mécanismes de ces transformations superficielles, il faut noter que si la structure des pyramides est bien en continuité avec le réseau initial, leur hauteur peut atteindre des valeurs égales à plusieurs fois l'épaisseur initiale de la couche d'or (*fig.* 5 et 6). Cela signifie que ce phénomène de « facettage » n'est pas dû à une dissolution

anodique de l'électrode, mais à une recristallisation particulière de la surface métallique au cours des cycles d'oxydation et de réduction. Le transport important de matière, nécessaire à la reconstruction de la surface, ne semble pas s'effectuer par l'intermédiaire de la solution électrolytique car des analyses par spectrographie d'émission (sensibilité 5.10^{-6}) ne révèlent pas la présence d'or dans l'électrolyte. Il se peut donc que le processus de transport soit dû à des phénomènes de diffusion ou de migration superficielle sous l'influence de champs locaux. On remarque d'ailleurs que ce transfert de matière semble particulièrement important à la périphérie des pyramides, qui se trouvent le plus souvent au centre d'une dépression (*fig.* 14). On remarque aussi que les électrodes dont la surface évolue le plus vite sont les couches les moins parfaites, ce qui permet de supposer que les défauts cristallins présents initialement à la surface des électrodes, interviennent dans le processus des transformations observées.

Notons enfin que le pic de capacité différentielle, situé vers — 0,3 V/(e. c. s.) (*fig.* 1), qui s'accroît à mesure du « facettage » existe déjà au départ sous forme d'un palier (*fig.* 1 *a*) ce qui pourrait s'expliquer par une microgéométrie initiale impliquant l'existence d'une faible proportion d'orientations superficielles autres que (111).

(*) Séance du 21 mai 1975.

(1) J. Lecœur et A. Hamelin, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 1081.
(2) J. Lecœur, C. Sella, L. Tertian et A. Hamelin, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 247.
(3) J.-P. Rivière et P. Haymann, *J. Microsc.*, 3, 1964, p. 485.
(4) A. Hamelin et J. Lecœur, *Coll. Czechoslov. Chem. Comm.*, 36, 1971, p. 714.

Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,
Laboratoire de Physique des Matériaux du C. N. R. S.,
1, place Aristide-Briand,
92190 Bellevue.

ÉLECTROCHIMIE. — *Détermination de l'énergie d'activation du dégagement d'hydrogène sur le niobium en milieu alcalin.* Note (*) de MM. **Dominique-Louis Piron** et **Cherubala P. Vijayan**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude expérimentale du dégagement d'hydrogène sur le niobium a été effectuée en solution normale d'hydroxyde de sodium. Des polarisations cathodiques galvanostatiques ont permis d'obtenir un comportement de Tafel entre 8.10^{-5} A/cm² et 10^{-2} A/cm² pour des températures variant entre 24 et 58°C. La pente de Tafel à 24°C était de 122 ± 11 mV/décade, et l'énergie d'activation a donné une valeur de 14,2 kcal/mole.

La compréhension des procédés d'électrode devient de plus en plus nécessaire pour les besoins croissants de l'industrie électrochimique. En particulier, il est nécessaire de gagner des informations sur le dégagement d'hydrogène sur différents métaux et alliages,

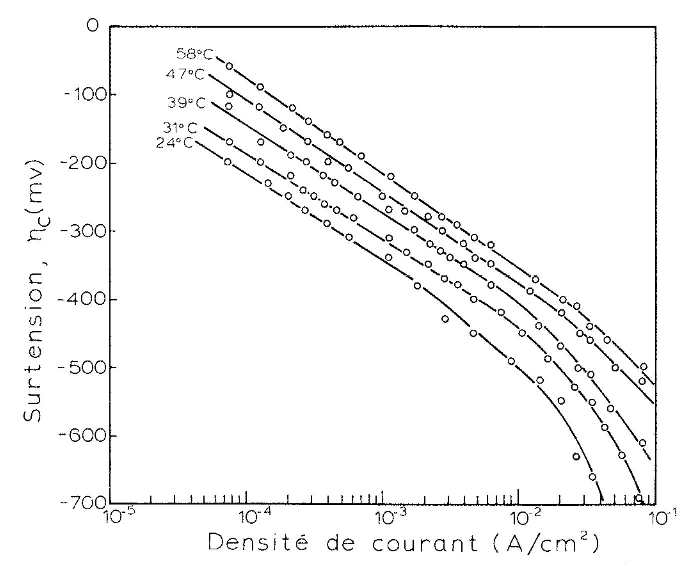


Fig. 1. — Polarisation cathodique galvanostatique du niobium en solution de NaOH (1 N).

notamment en ce qui concerne les surtensions. De telles informations sont indispensables au développement d'une économie qui utilise les ressources hydroélectriques de régions à faible peuplement pour produire de l'hydrogène ([1]) que l'on peut alors utiliser comme source d'énergie dans des régions de grande consommation. Ceci est le cas du Québec, très riche d'autre part en minerais de niobium ([2]).

Le procédé expérimental utilisé ici est classique : un système à trois électrodes, le niobium (pur 99,85 %) étant étudié à l'aide d'une référence de calomel saturé et d'une électrode auxiliaire de platine platiné. La solution préparée avec de l'eau distillée et du NaOH pur est maintenue à température constante par un thermostat. De l'azote prépurifié passe sur de la tournure de cuivre à 500°C avant de barbotter dans la solution à désoxygéner. La désoxygénation est ainsi assurée pendant 15 h avant d'introduire l'électrode de niobium. Ces électrodes sont découpées dans une tige de 6,35 mm de

diamètre. La section est polie au papier émeri n° 600, puis lavée à l'eau distillée et à l'alcool plusieurs fois avant d'être attaquée par de l'acide fluorhydrique (50 % poids) pendant 1 mn ([3]). L'électrode est encore lavée à l'eau distillée et introduite dans la cellule au moins 3 h avant l'expérience.

Des essais de polarisation galvanostatique ont alors été réalisés aux températures de 24, 31, 39, 47 et 58°C. La figure 1 donne la représentation des résultats. Le tableau donne les valeurs des caractéristiques électrochimiques mesurées dans ces expériences. Les courants de repos ont été déterminés par la méthode de Stern ([4]) d'extrapolation de la droite de Tafel jusqu'à la tension de repos. La densité du courant de repos est de $2{,}2.10^{-6}$ A/cm^2 à 24°C, et est plus élevée que celle de Rotinyan et Kozhevnikova ([5]), $3{,}2.10^{-7}$ A/cm^2, et de Lokshtanov et Rotinyan ([6]), 9.10^{-8} A/cm^2, dans des solutions de NaOH normales.

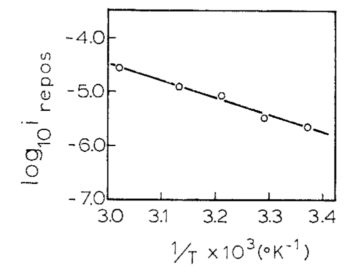


Fig. 2. — Calcul de l'énergie d'activation.

Ceci pourrait indiquer que le prétraitement de l'électrode par l'acide fluorhydrique permet un accroissement du nombre de sites actifs, favorisant donc le dégagement de l'hydrogène. Ce point de vue est renforcé par l'obtention de pentes de Tafel à 24°C ($\pm$ 1°C) de 122 mV/décade avec une déviation standard de $\pm$ 11 mV/décade, comparées aux valeurs de Lokshtanov et Rotinyan qui varient entre 135 et 145 mV/décade.

Le rôle du film d'oxyde ([7]) n'a pas encore pu être précisé dans ce travail. Des essais de prépolarisation cathodique à 5.10^{-3} A/cm^2 pendant 2 h, analogues à ceux de Rotinyan et Kozhevnikova ([5]), ne produisent aucun effet sur l'électrode activée à l'acide fluorhydrique. Toutefois pour des spécimens non traités par l'acide fluorhydrique, la prépolarisation permettait une réduction de 50 mV de la surtension, alors que le traitement à l'acide hydrofluorique la réduit de 76 mV. Ces surtensions sont évaluées à une densité de courant de 10^{-4} A/cm^2.

TABLEAU

Calcul de l'énergie d'activation

T (°C)	Pente de Tafel (V/décade)	E_{repos} (V vs E. C. S.)	i_{repos} (A/cm²)	α Coefficient de transfert
24......	0,126	−1,22	$2{,}2.10^{-6}$	0,53
31......	0,127	−1,23	$3{,}3.10^{-6}$	0,52
39......	0,130	−1,24	$8{,}8.10^{-6}$	0,52
47......	0,134	−1,24	$1{,}3.10^{-5}$	0,53
58......	0,139	−1,25	$2{,}7.10^{-5}$	0,53

Les résultats obtenus après prépolarisation cathodique et sans préactivation à l'acide fluorhydrique ne diffèrent sensiblement pas de ceux de Rotinyan et Kozhevnikova ([5]), malgré la différence de pureté des échantillons. Ceux utilisés ici étaient à 99,85 % de niobium, alors que les échantillons de Rotinyan et Kozhevnikova étaient à 98,7 % de niobium (avec 1,2 % de tantale).

L'énergie d'activation ([8]) peut être obtenue à l'aide de la relation :

$$i_c = n\,\mathrm{F}\,\mathrm{C}_{\mathrm{ox}}^{\mathrm{Z_{ox}}}\,k_c \exp\left(\frac{\Delta\mathrm{S}^{\#}}{\mathrm{R}}\right)\exp\left[-\frac{\Delta\mathrm{H}^{\#}}{\mathrm{RT}}+\frac{(1-\alpha)\,n\,\mathrm{F}\,|\eta_c|}{\mathrm{RT}}\right],$$

où

i_c = densité de courant cathodique;
n = nombre d'électrons transférés;
F = Faraday;
$\mathrm{C_{ox}}$ = concentration de l'espèce oxydée;
$\mathrm{Z_{ox}}$ = ordre de la réaction par rapport à l'espèce oxydée;
k_c = constante de vitesse de la réaction cathodique;
$\Delta\mathrm{S}^{\#}$ = entropie d'activation;
R = constante des gaz parfaits;
$\Delta\mathrm{H}^{\#}$ = enthalpie d'activation;
T = température absolue;
α = coefficient de transfert;
η_c = surtension cathodique.

L'énergie d'activation a été déterminée ici par deux méthodes :

1° Les valeurs de courant de repos du tableau ont été employées dans un graphique d'Arrhenius (*fig.* 2), ce qui a donné 14,2 kcal/mole.

2° Les densités de courant à surtension fixe ont été employées dans un graphique d'Arrhenius, et donnent une énergie d'activation qui dépend linéairement de la surtension choisie. L'extrapolation jusqu'à une surtension nulle reproduit la valeur de 14,2 kcal/mole.

La variation de l'énergie d'activation apparente en fonction de la surtension est $\Delta\mathrm{H}^{\#} = 14{,}2+7{,}5\,\eta_c$. $\Delta\mathrm{H}^{\#}_{\eta_c}$ représente l'énergie d'activation en kilocalories par mole. Cette variation de l'énergie d'activation a été observée par Mraz ([9]) sur des électrodes couvertes par un film d'oxyde, comme c'est le cas du niobium ([7]).

Les résultats observés, d'une pente de Tafel de 120 mV environ avec un coefficient de transfert de 0,5, sont compatibles avec le mécanisme de Heyrovsky dans le cas où la fraction de la surface couverte par $\mathrm{H_{ad}}$ tend vers l'unité, comme le suggère Rotinyan ([6]) et aussi la valeur élevée de l'enthalpie d'adsorption de l'hydrogène sur le niobium ([10]).

Bien que l'ordre de la réaction n'ait pas encore été mesuré ([11]), les résultats sont donc en accord avec le mécanisme suivant :

$$\mathrm{H_2O} + e^- \rightarrow \mathrm{H_{ad}} + \mathrm{OH^-} \quad \text{(première étape rapide)}$$

suivi d'une étape lente :

$$\mathrm{H_2O}+\mathrm{H_{ad}}+e^- \rightarrow \mathrm{H_2}+\mathrm{OH^-}.$$

En conclusion. — 1. L'énergie d'activation pour le dégagement de l'hydrogène a été mesurée dans le NaOH normal (14,2 kcal/mole).

2. Il a été montré que le prétraitement de l'électrode peut affecter la valeur des surtensions et que la préactivation par l'acide fluorhydrique était la plus favorable.

3. Le mécanisme de Heyrovsky peut expliquer les résultats expérimentaux.

4. Une différence de pureté des échantillons de 99,8 à 98,7 % niobium n'affectait pas les résultats.

(*) Séance du 26 mai 1975.

(1) Federal Power Commission, 1970, National Power Survey, Part 3, Washington, D. C., 1970.

(2) E. A. MANKER, communication à la 12e conférence des métallurgistes, Québec, Canada, 26-29 août 1973.

(3) N. T. THOMAS et K. NOBE, *J. E. S.*, 116, 1969, p. 1748.

(4) M. STERN et A. L. GEARY, *J. E. S.*, 104, 1957, p. 56.

(5) A. L. ROTINYAN et N. M. KOZHEVNIKOVA, *Russ. J. Phys. Chem.*, 37, 1963, p. 979.

(6) V. Z. LOKSHTANOV et A. L. ROTINYAN, *Elektrokhimiya*, 5, 1969, p. 873.

(7) J. VAN MUYLDER, N. DE ZOUBOV et M. POURBAIX, Rapport technique RT.53 du C. E. B. E. L. C. O. R., juin 1957.

(8) K. J. VETTER, *Z. Elektrochem.*, 59, 1955, p. 596.

(9) R. MRAZ, V. SRB et S. TICHY, *Electroc. Acta*, 18, 1973, p. 551.

(10) A. K. VIJH et A. BÉLANGER, *Z. Phys. Chem.*, Neue Folge, 83, 1973, p. 173.

(11) B. E. CONWAY et M. SALOMON, *Electroch. Acta*, 9, 1964, p. 1599.

École Polytechnique,
Université de Montréal,
C. P. 6079, Succursale A,
Montréal, Québec,
H3C 3A7,
Canada.

SPECTROCHIMIE. — *Préparation et étude, par spectrométrie Raman, des tétrachloroborates de potassium, sodium et lithium* Note (*) de Mme **Marie-Claire Dhamelincourt** et M. **Michel Migeon**, présentée par M. Jean Lecomte.

Nous avons mis au point une nouvelle méthode de préparation du tétrachloroborate de potassium et nous l'avons étendue avec succès aux sels de lithium et de sodium jusqu'ici inconnus. Leurs spectres Raman ont été enregistrés et sont discutés.

Les tétrachloroborates de potassium, sodium et lithium ont été préparés et leurs spectres Raman enregistrés.

Les tétrachloroborates de potassium, rubidium et césium ont déjà été préparés auparavant [(1), (2)]. Mais les sels de sodium et lithium restaient à synthétiser. Nous avons mis au point une nouvelle méthode de préparation du tétrachloroborate de potassium et nous l'avons étendue avec succès aux tétrachloroborates de sodium et de lithium.

Préparation et étude. — Les tétrachloroborates alcalins se préparent par action directe des constituants BCl_3 et MCl (M = K,Na et Li) dans l'anhydride sulfureux. On maintient le mélange à environ — 30°C pendant plusieurs heures; puis on évapore le solvant et on élimine par pompage l'excès de SO_2.

Les tétrachloroborates de potassium, sodium et lithium se présentent comme des solides blancs partiellement décomposés à la température ambiante en BCl_3 et MCl. Les spectres Raman et les clichés de rayons X montrent que nous sommes toujours en présence d'un mélange $MBCl_4$ et MCl, la proportion de MCl restant d'autant plus importante que le cation est petit. Nos observations concordent avec celles de Titova (2); elles infirment les conclusions de Muertterties (1), pour qui les tétrachloroborates de sodium et de lithium ne peuvent exister.

La spectrométrie Raman constitue sans aucun doute une méthode particulièrement bien adaptée à l'étude de tels composés. En effet, nous nous trouvons toujours en présence de mélanges $MBCl_4$-MCl pour lesquels les bandes d'absorption infrarouge et les raies de diffraction X des chlorures sont intenses alors que celle des tétrachloroborates restent très faibles. Par contre, en diffusion Raman, les raies des tétrachloroborates sont fortes, tandis que celles des chlorures alcalins ne présentent pas de spectres de diffusion du premier ordre.

Les spectres Raman s'enregistrent à l'aide d'un spectromètre photoélectrique triple monochromateur « Coderg », équipé d'une platine adaptée à l'étude des solides. Un laser à argon ionisé « Cohérent Radiation Laboratories » modèle 52 produit la raie verte 514,5 nm émise avec une puissance utile de 200 mW au niveau de l'échantillon.

Résultats et discussion. — Les spectres de diffusion des tétrachloroborates alcalins restent difficilement observables.

Spectres à l'état liquide. — Les tétrachloroborates alcalins ne peuvent être fondus, nous avons donc opéré en solution pour enregistrer le spectre de l'ion BCl_4^-, « libre » et ainsi vérifier les données obtenues par Creighton sur N $(CH_3)_4^+$ BCl_4^- en solution dans SO_2 (3) (tableau I).

Nous avons enregistré les spectres de $KBCl_4$, $NaBCl_4$ et $LiBCl_4$ en solution dans SO_2. Malheureusement, un phénomène secondaire se superpose à la réaction de BCl_3 sur KCl. Les solutions, préparées directement dans les tubes Raman, se présentent comme limpides au départ, puis prennent l'aspect d'un gel en quelques heures. Toutefois, ce phénomène ne concerne pas l'ion BCl_4^-. Les nombres d'ondes et les rapports de dépolarisation des bandes, attribuées à cet ion, confirment les résultats obtenus par Creighton.

TABLEAU I

Creighton	Nos résultats	Attribution
190 forte dP.........	193	ν_2 (E)
274 forte dP.........	276	ν_4 (F_2)
405 forte P..........	405	ν_1 (A_1)
670 faible...........	670	ν_3 (F_2)
707 faible...........	707	$\nu_1 + \nu_4$ (F_2)

Spectres à l'état solide. — (*a*) *Spectre de* $KBCl_4$. — A la température ambiante, il comporte les raies caractéristiques de l'ion BCl_4^- et seulement deux très faibles bandes dans la région des basses fréquences: 33 et 47 cm^{-1} dont la position change quand on diminue la température, nous les attribuons donc à des modes de libration. L'abaissement de température conduit à un affinement des autres raies ce qui améliore la résolution.

En l'absence du système cristallin de $KBCl_4$, il est difficile *a priori* de faire des hypothèses quant à la décomposition des modes dégénérés provoqués par le champ cristallin. Par contre, un calcul simple, basé sur la méthode de Wilson, permet de déterminer l'ordre de grandeur de l'écart isotopique entre les composantes isotopiques extrêmes des différents modes (tableau II).

TABLEAU II

		$B^{35}Cl^-$	$B^{37}Cl_4^-$	$\Delta\nu_m$ isotopique	$\Delta\nu_m$ observé
A_1	ν_1.........	407,3	396,5	10,8	15,5
E	ν_2.........	194,2	189,1	5,2	23
F_2	ν_3.........	693,1	687,7	5,4	(32)
	ν_4.........	274,8	267,7	7,1	10

La comparaison de la valeur des écarts extrêmes, observés et calculés pour les différents modes, montre qu'il y a superposition de l'effet isotopique et d'un effet dû au champ cristallin, puisque $\Delta\nu$ maximum observé est supérieur au $\Delta\nu$ isotopique (tableau II). Une interprétation complète de nos résultats nécessiterait donc la connaissance du groupe d'espace.

Cependant, l'analyse du profil des raies ν_2, ν_4, ν_1 nous permet d'apporter des précisions quant au groupe de site et au nombre d'ions BCl_4^- contenus dans une maille.

Pour le mode ν_2, centré à 197 cm^{-1}, nous observons nettement trois composantes (190, 195, 209 cm^{-1}). Le faible écart, calculé entre deux composantes isotopiques consécutives (# $\Delta\nu_m/4$ = 1,3 cm^{-1}), prouve que les décompositions ne sont pas dues seulement

à l'effet isotopique. Le profil enregistré ne peut donc résulter que de deux dédoublements simultanés du mode d'espèce E avec coïncidence de deux des quatre composantes :

Un dédoublement par effet de site, qui permet d'affirmer que le groupe de site possède une basse symétrie C_s ou C_1 probablement;

Un dédoublement par couplage dynamique, qui ne peut s'expliquer que si la maille contient un nombre pair d'ions BCl_4^-.

Le profil de la raie ν_4 à 280 cm^{-1} (quatre composantes et un épaulement faible, mais reproductible) peut s'expliquer dans les mêmes termes: effet isotopique non observable, deux détriplements par effets de site et de couplage, du mode F_2 (deux des six composantes ne sont pas visibles).

La structure fine de la raie ν_1 (410 cm^{-1}) résulte de la superposition de l'effet isotopique et d'un effet dû au champ cristallin.

(b) *Spectre de* $NaBCl_4$ *et* $LiBCl_4$. — Les spectres Raman de ces deux composés sont très peu intenses. Dans aucun des deux cas, nous n'avons pu détecter la raie correspondant à la vibration ν_3, ni observer la structure fine des bandes.

Le spectre de $NaBCl_4$ comporte trois bandes: 408, 198 et 289 cm^{-1}, caractéristiques des modes fondamentaux ν_1, ν_2 et ν_4 de l'ion BCl_4^- et une bande nouvelle vers 350 cm^{-1}.

Les conditions d'enregistrement des spectres sont telles (forte tension appliquée au photomultiplicateur, fentes larges) que nous attribuons cette bande au spectre de diffusion du second ordre de NaCl.

Cette hypothèse se confirme par les clichés de rayons X: ils montrent que nos échantillons contiennent du chlorure de sodium en quantité importante.

Le spectre du tétrachloroborate de lithium est encore plus faible; de plus, son observation est gênée par une bande de fluorescence. Toutefois, les raies Raman correspondant aux modes ν_1, ν_2 et ν_4 de l'ion BCl_4^- apparaissent distinctement.

CONCLUSION. — Bien que les spectres Raman des tétrachloroborates de potassium, de sodium et de lithium sont faibles et incomplètement résolus, ils nous permettent, d'une part de mettre en évidence la formation des tétrachloroborates de sodium et de lithium, d'autre part d'affirmer que dans le cristal de $KBCl_4$ les ions BCl_4^- se trouvent dans des sites de symétrie C_s ou C_1 et que le réseau cristallin possède une basse symétrie.

(*) Séance du 2 juin 1975.

(1) E. L. MUERTTERTIES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 6563.
(2) K. V. TITOVA et V. YA ROSOLOVSKII, *Russ. J. Inorganic. Chem.*, 16, (5), 1971, p. 648.
(3) J. A. CREIGHTON, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 6589.

Université des Sciences et Techniques de Lille,
Laboratoire de Spectrochimie structurale C. 8.,
B. P. n° 36,
59650 *Villeneuve-d'Ascq.*

SPECTROCHIMIE. — *Recherche d'un spectre synthétique de la β-tétralone.*
Note (*) de MM. **Bernard Vidal** et **Patrick Decock**, présentée par M. Paul Laffitte.

Lorsque le système aromatique de la tétraline est soumis à la perturbation longue distance d'un groupement insaturé de petite taille (carbonyle) la structure vibrationnelle apparente de la bande secondaire est profondément modifiée. Nous montrons que cette transformation n'est due qu'à l'interaction électronique des deux chromophores.

Il est possible de décrire le système aromatique de la β-tétralone comme un système tétralinique soumis à la perturbation d'un groupement insaturé de petite taille (carbonyle). L'effet de l'interaction électronique longue distance peut-être évalué par la comparaison du spectre ultraviolet de cette molécule avec celui de la tétraline. Nous étudierons ici l'influence de la pseudoconjugaison entre les deux chromophores, tant au point de vue des déplacements spectraux, que des modifications d'intensités et de l'évolution de la modulation globale.

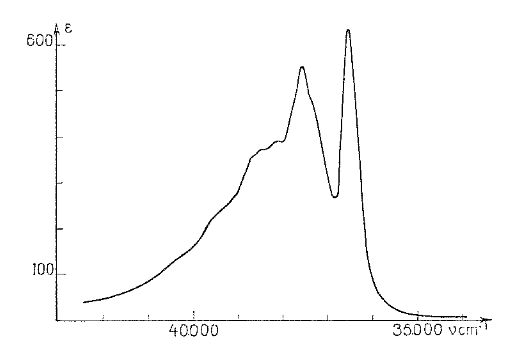


Fig. 1. — Bande secondaire de la tétraline.

Les spectres de la tétraline et de la β-tétralone, dans le proche ultraviolet sont consignés respectivement dans les figures 1 et 2. L'épaulement qui apparaît du côté des faibles énergies sur la bande secondaire du chromophore benzénique, dans le spectre de la β-tétralone ([13]), ne peut être identifié à l'une des transitions aromatiques. Il s'agit de l'absorption $n \rightarrow \pi^*$ de la fonction cétone. Cette partie du spectre présente en effet une structure vibrationnelle, très visible dans les spectres pris à concentrations élevées, dont la fréquence, d'environ $1\,200\ \text{cm}^{-1}$, correspond à la fréquence d'oscillation de la fonction C = O dans son état excité A_2 ([1]). L'intensité anormalement élevée pour une transition interdite résulte principalement du fait qu'il s'agit d'une cétone βγ insaturée [([2]) à ([7])], et en partie du recouvrement de son domaine spectral avec celui du système aromatique.

La comparaison, au niveau de la bande secondaire de la tétraline et de la β-tétralone, montre que dans ce dernier cas la transition aromatique est fortement perturbée par la proximité du système π carbonylé. On constate outre un élargissement des pics, un abaissement des maximums, et une modification profonde de la structure vibrationnelle.

Pour mesurer quantitativement la modulation globale des bandes secondaires, nous avons utilisé la notion d'incide de structure fine, introduite par J. E. Dubois et A. Cosse-Barbi [([8]) à ([10])], que nous avons adaptée à l'étude particulière de cette transition dans un travail

antérieur ([11]). Dans le cas de la β-tétralone il est nécessaire de corriger le spectre expérimental de la transition $n \rightarrow \pi^*$. Nous avons effectué cette correction en supposant que la position de l'absorption et son intensité sont analogues à celles de la cyclohexene 2-one ([12]). Les indices de structuration ont été calculés à partir de relevés en cm^{-1}, au lieu des nanomètres précédemment utilisés. La valeur relative à la tétraline est de 0,18, alors qu'elle n'est que de 0,11 pour la β-tétralone. Cette évolution reflète l'interaction de pseudoconjugaison, comme nous l'avions constatée pour les benzylcétones ([4]).

La présence d'un carbonyle en β ne pouvant modifier profondément la symétrie du nuage π du benzène, nous avons tenté de construire un spectre synthétique de la bande secondaire de la β-tétralone, afin de déterminer si les changements importants de structure proviennent de phénomènes vibrationnels, ou sont dus à la seule interaction électronique

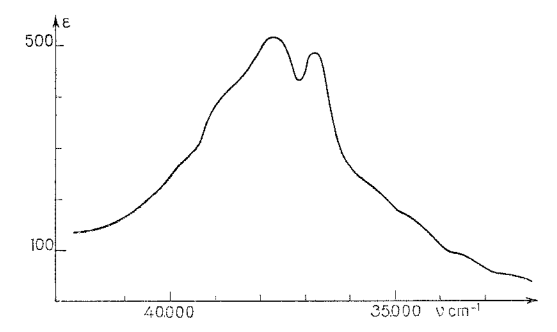


Fig. 2. — Bande secondaire et transition $n \rightarrow \pi^*$ de la β-tétralone.

des deux chromophores. La méthode de calcul utilisée pour déterminer les niveaux énergétiques du système à deux chromophores a été décrite dans un travail antérieur [([5]) et ([6])]. Nous avons utilisé une double paramétrisation: la première à partir de la bande primaire de la tétraline pour déterminer les niveaux énergétiques de la β-tétralone, la deuxième pour obtenir la position de la bande secondaire à partir des niveaux énergétiques issus de cette bande primaire.

L'interaction avec le carbonyle aboutit à la levée de dégénérescence des niveaux électroniques frontières du noyau aromatique. La bande secondaire de la tétraline à 37 512 cm^{-1}, si on la repère par la position du maximum situé approximativement au centre du domaine spectral, se transforme pour la β-tétralone en quatre transitions très rapprochées qui se répartissent également l'intensité totale. La recomposition de ces quatre transitions, situées à 37 512, 37 679, 37 981 et 38 148 cm^{-1}, permet d'obtenir la bande secondaire synthétique de la β-tétralone. Le meilleur spectre synthétique obtenu correspond à des transitions très proches de celles-ci et situées à 37 512, 37 692, 37 907 et 38 087 cm^{-1} (*fig.* 3) ce qui, compte tenu des approximations inhérentes à la méthode de calcul et à la structure plane utilisées, reste dans le domaine d'erreur.

Dans le spectre synthétique la position de la bande secondaire est décalée par rapport à celle de la tétraline vers les grandes énergies comme on l'observe expérimentalement. Le sens de ce déplacement est dû au fait que la levée de dégénérescence se traduit ici uniquement par un accroissement de la différence énergétique de deux des niveaux.

L'intensité du massif principal de la bande secondaire déterminée à partir du spectre synthétique est de $\varepsilon = 470$. Une correction effectuée à partir de la cyclohexenone

pour tenir compte de la transition $n \rightarrow \pi^*$ conduit à un ε réel en cet endroit d'environ 540 tout à fait comparable à la valeur expérimentale de 520. L'accord de ces données montre que l'abaissement global d'intensité en passant de la tétraline à la β-tétralone a pour origine l'élargissement des transitions dû à la perturbation.

De même le calcul rend correctement compte du niveau élevé de fond continu puisque l'indice de structuration synthétique est de 0,106. Il permet aussi de retrouver la structure vibrationnelle de la transition en respectant l'inversion entre les deux maximums principaux du spectre bien qu'aucune hypothèse concernant les vibrations mises en jeu n'ait été faite.

Ce résultat important montre que la variation apparente de structure n'est imputable qu'à des effets électroniques qui se traduisent par un recouvrement entre les transitions issues de la levée de dégénérescence.

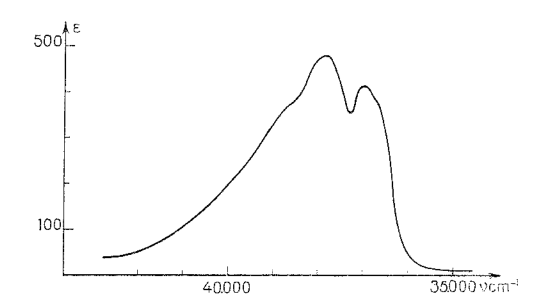


Fig. 3. — Spectre synthétique de la bande secondaire de la β-tétralone.

Notre calcul indique qu'un tel type d'interaction tendra toujours à diminuer les pics aigus plus que les massifs larges car l'intensité intégrée reste, dans la limite de nos approximations, constante.

(*) Séance du 2 juin 1975.

(1) J.-P. Doucet, *Thèse*, Poitiers, 1964.
(2) J. N. Murrel, *The Theory of Electronic Spectra of Organic Molecules*, John Wiley, 1963, p. 165.
(3) H. H. Jaffe et M. Orchin, *Theory and Application of Ultraviolet Spectroscopie*, p. 440, 253, 299 et 122, John Wiley, 1964.
(4) B. Vidal, P. Goudmand et P. Decock, *Spectrochim. Acta*, 30 A, 1974, p. 317.
(5) P. Decock et B. Vidal, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 2723.
(6) P. Decock, B. Vidal et P. Goudmand, *J. Chim. Phys.* (sous presse).
(7) P. Decock et B. Vidal, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 7.
(8) J. E. Dubois et A. Cosse-Barbi, *Spectrochim. Acta*, 28 A, 1972, p. 523.
(9) A. Cosse-Barbi et J. E. Dubois, *Spectrochim. Acta*, 28 A, 1972, p. 539.
(10) A. Cosse-Barbi et J. E. Dubois, *Spectrochim. Acta*, 28 A, 1972, p. 561.
(11) B. Vidal et P. Decock, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 145.
(12) H. Labhart et G. Wagniere, *Helv. Chim. Acta*, 42, 1959, p. 2219.

(13) Spectre dont nous sommes redevables au Dr E. A. Johnson du « National Institute for Biologica Standards and Control » (Londres).

Laboratoire de Physicochimie des États excités,
U. E. R. de Chimie,
Université des Sciences et Techniques,
59650 *Villeneuve-d'Ascq.*

CHIMIE DES SOLIDES. – *Déplacement chimique des raies X et charge atomique effective.* Note (*) de M. **Jacques P. Suchet**, présentée par M. Georges Champetier.

L'auteur rappelle brièvement quelques travaux théoriques, dont on peut retenir l'improbabilité d'une fonction purement linéaire du déplacement ΔE en fonction de la charge statique q. L'analyse des expériences récentes de Sapre et Mande sur le déplacement du doublet K_α d'absorption conduit à une relation $\Delta E = aq + bq^3$. Les coefficients a et b augmentent tous deux avec le nombre d'électrons $4p$ de l'atome considéré. Les valeurs de b sont dix fois plus élevées pour les charges négatives que pour les charges positives.

Parmi les notions qui pourraient intervenir dans les modèles approchés dont les chimistes des solides sentent de plus en plus le besoin (1), celle de charge atomique effective est l'une des plus prometteuses (2). Le grand nombre de spéculations théoriques plus ou moins justifiées émises à son propos, de même que la difficulté de la relier de façon précise à la mesure des propriétés physiques, avaient longtemps découragé les chercheurs de cette voie mais, sur la suggestion de Syrkin (3), les travaux de la dernière décade ont été orientés vers l'émission, la diffraction et l'absorption des rayons X, dont les résultats offrent à nos réflexions une base plus solide. L'approximation d'une charge ponctuelle substituée à un atome exige en effet que l'on considère des propriétés caractéristiques de cet atome, c'est-à-dire liées au comportement des couches électroniques internes. Le but de la présente Note est, après un bref rappel de quelques travaux théoriques utilisant le modèle de l'ion libre, de dégager d'une étude expérimentale récente les éléments d'une relation approchée simple entre le déplacement du doublet K_α d'absorption et la charge atomique effective statique q.

Les calculs théoriques basés sur la recherche d'orbitales moléculaires exactes ont toujours conduit à des valeurs de charge dépendant du type d'approximation employé et les seules tentatives ayant eu quelque succès sont celles dont les efforts ont été limités au calcul du déplacement des niveaux électroniques internes en fonction de la charge d'un ion libre. Elles permettent notamment de faire correspondre les déplacements observés de raies X à des atomes auxquels sont attribuées arbitrairement les charges qui provoqueraient le même résultat si elles étaient supportées par des ions libres de même formule. Dans une première étape (méthode A), il fut supposé que l'excitation d'un électron des couches K ou L laissait inchangée la fonction d'onde des autres électrons puis, dans une seconde étape (méthode B, meilleure mais plus complexe), il fut tenu compte de l'influence du trou laissé sur place par le départ de l'électron excité. Enfin, l'expérience montra que l'application de la méthode A à un atome de l'élément de numéro atomique immédiatement supérieur à celui de l'atome considéré constituait une excellente approximation (4).

Tableau I

	q	$\delta E_q/\delta E_{q-1}$	$q/(q-1)$	n
A	3	1,62	1,5	1,19
	2	2,18-2,20	2,0	1,14-1,12
B	3	1,61-1,60	1,5	1,17-1,16
	2	2,16	2,0	1,11

Tableau II

	q	$\Delta E_q/\Delta E_{q-1}$	$q/(q-1)$	n
A	4	1,67	1,33	1,78
	3	1,91	1,5	1,60
B	4	1,56	1,33	1,55
	3	1,93	1,5	1,62

Nous avons utilisé dans le tableau I ci-avant les valeurs du déplacement δE du niveau électronique 1 s du soufre et du chlore pour les états d'ionisation +1, +2 et +3, calculés par Lindgren [5] avec les méthodes A et B. Les rapports successifs $\delta E_q/\delta E_{q-1}$ et $q/(q-1)$ manifestent une certaine cohérence, montrant que la fonction $\delta E(q)$ ne comporte pas de termes d'exposant élevé. Si l'on voulait la réduire à un terme unique, l'exposant n de celui-ci serait de l'ordre de 1,15. Nous restons donc proches, dans le domaine d'ionisation positive ci-dessus, d'une fonction linéaire. Considérons maintenant le déplacement ΔE du doublet K_α d'émission des rayons X dans les mêmes atomes, calculé par le même auteur. Le tableau II ci-avant utilise les valeurs extraites de la figure publiée par Leonhardt

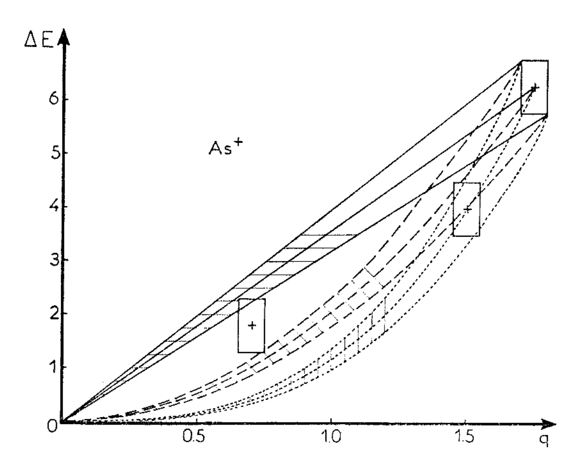


Fig. 1. — Graphique $\Delta E(q)$ dans la série As_2Se_3-As_2S_3-As_2O_3 (fonction linéaire en trait continu, quadratique en trait discontinu, cubique en trait pointillé). Valeurs expérimentales d'après Sapre et Mande [7].

et Meisel [4] et n désigne encore l'exposant — de l'ordre de 1,6 — qu'aurait la charge q si l'on voulait réduire le déplacement à un terme unique. La fonction est ici plus éloignée d'une fonction linéaire, sans toutefois présenter de variation très rapide dans le domaine d'ionisation positive ci-dessous. Les calculs de Gianturco et Coulson [6] conduisent, comme les précédents, à des exposants fictifs compris entre 1 et 2. La seule conclusion qui pouvait être tirée sur ces bases était l'impossibilité d'une fonction purement linéaire, au demeurant peu probable.

Trois publications récentes de Sapre et Mande [(7)-(9)], qui portent sur l'étude expérimentale du déplacement chimique ΔE du doublet K_α d'absorption des rayons X dans vingt-trois composés binaires différents des éléments arsenic, gallium, sélénium et germanium, vont nous permettre de préciser quelque peu le type de relation cherché. Tout d'abord, le signe de ΔE est toujours identique à celui de la charge atomique effective statique q, telle que nous l'avons définie [(10)-(11)]. Ce fait est d'autant plus remarquable que dix composés ont des charges faibles, inférieures ou égales à 0,5 en valeur absolue, et que trois ont une polarité inversée par rapport à la formule ionique. Il n'y a qu'une exception (GaSb), sur laquelle nous reviendrons plus loin. Dans ces conditions, nous pouvons exclure *a priori* tout terme quadratique appréciable de la fonction $\Delta E(q)$ et l'existence de termes en q et q^3 prépondérants peut donc être envisagée avec quelque vraisemblance.

Dans le premier article figurent les valeurs négatives de ΔE de l'arsenic dans trois composés tétracoordonnés de structure blende (AlAs-GaAs-InAs) et les valeurs positives du même élément dans trois composés tricoordonnés de structures comparables (As_2Se_3-As_2S_3-As_2O_3). Dans le second article figurent les valeurs négatives de ΔE du sélénium dans deux composés dicoordonnés (Ga_2Se_3-As_2Se_3), ainsi que les valeurs positives de ΔE du gallium dans deux séries de composés tétra (GaSb-GaAs-GaP) et dicoordonnés (Ga_2Se_3-Ga_2O_3). Dans le dernier article enfin figurent les valeurs positives de ΔE du germanium dans trois composés diccordonnés ($GeSe_2$-GeS_2-GeO_2). L'analyse de ces résultats nous a montré que, compte tenu des erreurs absolues ± 0,5 eV sur ΔE [8] et ± 0,05 électrons sur q [11], la variation des valeurs de ΔE dans chacune des séries précédentes indique la prépondérance d'un terme cubique aux charges élevées (*fig.* 1).

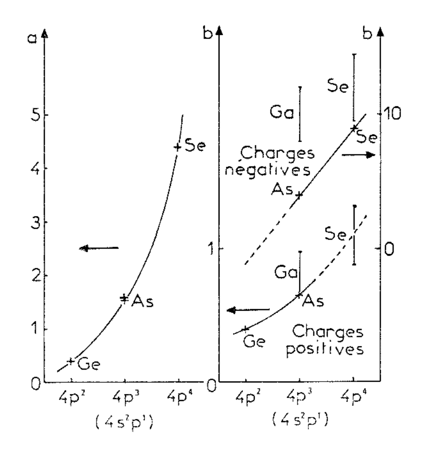


Fig. 2. — Variation des coefficients a et b de la relation $\Delta E = aq + bq^3$ en fonction du nombre d'électrons $4p$ de l'atome considéré ($4s + 4p$ pour le gallium trivalent).

Seules les séries des composés du gallium font exception, avec des valeurs de ΔE anormalement élevées pour les composés non oxygénés (GaSb a même une valeur positive en dépit de sa charge négative). En raison de la très forte oxydabilité du gallium, nous pensons que la présence d'oxyde dans les échantillons étudiés de GaSb et, dans une moindre mesure, de GaAs et Ga_2Se_3 est vraisemblable et expliquerait l'observation partielle du ΔE de Ga_2O_3 (+5,3) dans ces trois composés.

L'utilisation d'une relation approchée $\Delta E = aq + bq^3$ conduit à donner aux coefficients a et b les valeurs suivantes :

As^+ : As_2Se_3-As_2S_3-As_2O_3, $a = 1{,}53$, $b = 0{,}65$;
Ge^+ : $GeSe_2$-GeS_2-GeO_2, $a = 0{,}4$, $b = 0{,}4$;
As^- : AlAs-GaAs-InAs, $a = 1{,}5$, $b = 4$;
Se^- : Ga_2Se_3-As_2Se_3, $a = 4{,}4$, $b = 9$.

En outre, les ordres de grandeur de 1,1 (SeO_2), 0,8 (Ga_2O_3, GaP), 10 (Ga_2Te_3) et 12 (GeSe) peuvent être attribués au coefficient b de quelques composés par analogie avec les séries précédentes. La figure 2 indique la rapide croissance du coefficient a en fonction du nombre d'électrons $4p$ de l'atome considéré. Pour le coefficient b, nous avons été

amenés à distinguer les charges positives des charges négatives, les valeurs étant beaucoup plus importantes pour les secondes. L'explication de cette différence pourrait être que les électrons déplacés vers l'atome considéré sont reçus par celui-ci au niveau 5 au lieu de compléter simplement le niveau 4.

(*) Séance du 9 juin 1975.

(1) J. P. Suchet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1975, p. 3.
(2) J. P. Suchet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 922.
(3) Ya. K. Syrkin, *Usp. Khim.*, 31, 1962, p. 397.
(4) G. Leonhardt et A. Meisel, *J. Chem. Phys.*, 52, 1970. p. 6189.
(5) I. Lindgren dans *ESCA-Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy*, Uppsala 1967, éd. K. Siegbahn; *Nova Acta Regiae Soc. Sc. Ups.*, *Ser IV*, 20, 1967.
(6) F. A. Gianturco et C. A. Coulson, *Mol. Phys.*, 14, 1968, p. 223.
(7) V. B. Sapre et C. Mande, *J. Phys. C : Solid State Phys.*, 5, 1972, p. 793.
(8) V. B. Sapre et C. Mande, *J. Phys. Chem. Solids*, 34, 1973, p. 1351.
(9) V. B. Sapre et C. Mande, *Indian J. Pure Appl. Phys.*, 12, 1974, p. 74.
(10) J. P. Suchet, *Thèse d'état*, Paris 1961.
(11) J. P. Suchet et F. Bailly, *Ann. Chim.*, Paris, 10, 1965, p. 517.

Laboratoire de Chimie structurale,
associé au C. N. R. S.,
Université René-Descartes,
4, *avenue de l'Observatoire,*
F-75006 *Paris.*

CHIMIE DES SOLIDES. — *Les perovskites hexagonales* $Cs_2M^{II}M'^{II}F_6$. *Propriétés ferrimagnétiques de* Cs_2MnCoF_6 *et* Cs_2MnNiF_6. Note (*) de MM. **Jean-Michel Dance**, **Jean Grannec** et **Alain Tressaud** présentée par M. Henri Moureu.

La structure des phases de formule $Cs_2M^{II}M'^{II}F_6$ (M^{II} = Mn, Cd; M'^{II} = Mg, Co, Ni, Zn) s'insère dans la famille des perovskites hexagonales avec la notation 12 R. Leurs propriétés magnétiques ont été étudiées en fonction des éléments divalents mis en jeu. Lorsque ceux-ci sont deux éléments de transition on observe un nouveau type de fluorures ferrimagnétiques, par exemple $Cs_2MnM'F_6$ (M' = Co, Ni).

La diversité des empilements anioniques au sein des perovskites hexagonales de formule AMF_3 (A = élément monovalent, M = élément de transition) peut conférer à ces composés des propriétés magnétiques particulièrement variées : ferromagnétisme monodimensionnel dans $CsNiF_3$ de structure 2 H (1), ferrimagnétisme dans les composés de type

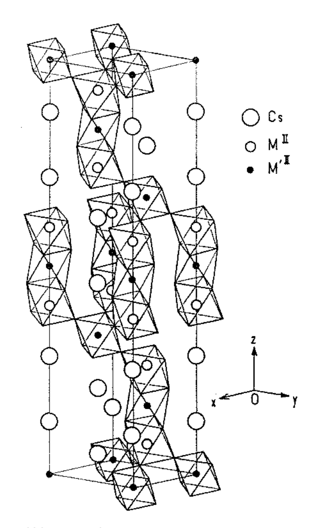


Fig. 1. — Maille élémentaire hexagonale des composés $Cs_2MM'F_6$.

6 H ($CsFeF_3$, $RbNiF_3$, etc.) [(2), (3), (4)], antiferromagnétisme dans $CsMnF_3$ de structure 6 H (5) ou $CsCoF_3$ de type 9 R (6).

Les phases de formules $Rb_2LiM^{III}F_6$ et $Cs_2NaM^{III}F_6$ (M^{III} = Al, él. 3*d*, Ga) possèdent une symétrie rhomboédrique (R $\bar{3}$ *m*) et peuvent s'inscrire dans la série des perovskites hexagonales avec la notation 12 R [(7), (8)]. Cette structure a également été observée pour des oxydes comme Ba_2NiTeO_6 (9) et Ba_2CuTeO_6 (10).

Dans l'espoir d'obtenir un nouveau type de fluorures ferrimagnétiques nous avons donc envisagé la synthèse de perovskites doubles $A_2M^{II}M'^{II}F_6$ (M et M' : élément divalent) en remplaçant dans les phases de type 12 R le couple sodium-élément trivalent M^{III} par deux

éléments divalents M^{II} et M'^{II} dont la taille diffère suffisamment pour que le même type d'ordre puisse s'établir entre eux.

Synthèse et étude cristallographique. — Les réactions étaient effectuées à 700° C dans des tubes d'or scellés à partir de mélanges stœchiométriques $2CsF + 1MF_2 + 1M'F_2$ préalablement broyés en boîte à gants. Après réhomogénéisation, des recuits à la même température permettaient d'assurer une meilleure cristallisation. Nous avons obtenu six composés originaux: Cs_2MnMgF_6, Cs_2MnCoF_6, Cs_2MnNiF_6, Cs_2CdCoF_6, Cs_2CdNiF_6 et Cs_2CdZnF_6. Aucune phase de type 12 R n'a été obtenue avec le rubidium. Les spectres

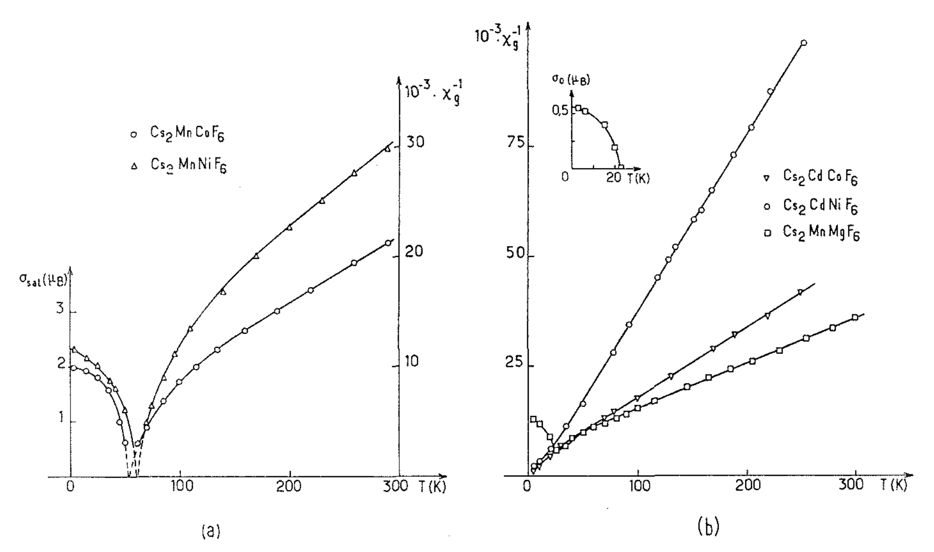


Fig. 2. — Variations avec la température de : (*a*) l'aimantation à saturation et l'inverse de la susceptibilité pour Cs_2MnCoF_6 et Cs_2MnNiF_6; (*b*) l'inverse de la susceptibilité pour Cs_2MnMgF_6, Cs_2CdCoF_6 et Cs_2CdNiF_6.

X ont été indexés par isotypie avec les phases de type $Cs_2NaM^{III}F_6$; les paramètres cristallins dans le système hexagonal sont donnés au tableau I, ainsi que la couleur des composés.

La maille hexagonale est représentée à la figure 1. Le motif structural est composé de groupements $(M_2M'F_{12})$ de trois octaèdres liés par les faces connectés entre eux par un octaèdre unique $(M'F_6)$ par l'intermédiaire de sommets communs. Il est raisonnable de

Tableau I

Paramètres cristallins et couleurs des composés

Composé	*a* (Å)	*c* (Å)	d_{calc} (Z = 6)	d_{obs}	Couleur
Cs_2MnMgF_6	6,219 ± 005,0	$29,99_5$ ± 0,01	4,55	4,52 ± 0,01	blanc
Cs_2MnCoF_6	6,213 ± 0,005	30,22 ± 0,01	4,86	4,83 ± 0,01	mauve
Cs_2MnNiF_6	6,201 ± 0,005	29,99 ± 0,01	4,92	4,89 ± 0,01	vert pâle
Cs_2CdCoF_6	6,288 ± 0,005	30,76 ± 0,01	5,21	5,15 ± 0,01	mauve
Cs_2CdNiF_6	6,291 ± 0,005	30,50 ± 0,01	5,25	5,16 ± 0,01	vert pâle
Cs_2CdZnF_6	6,295 ± 0,005	30,30 ± 0,01	5,48	5,21 ± 0,01	blanc

penser qu'en raison de la différence de taille entre les ions divalents, les ions M^{2+} qui sont les plus gros (Mn^{2+}, Cd^{2+}), se situent dans les sites (6 *c*) occupés par le sodium dans $Cs_2NaM^{III}F_6$, alors que les ions M'^{2+} de taille plus petite (Mg^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}) occupent les sites (3 *a*) et (3 *b*) de l'élément trivalent.

ÉTUDE MAGNÉTIQUE. — Les mesures magnétiques ont été réalisées sur poudres de 4,2 à 300 K à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant « P.A.R. » pour un champ appliqué variant de 0 à 20 000 Oe. Les courbes obtenues sont données à la figure 2 et les paramètres magnétiques au tableau II.

Propriétés ferrimagnétiques de Cs_2MnCoF_6 *et* Cs_2MnNiF_6. La présence dans la structure 12 R de trois sites cristallographiques distincts explique le caractère ferrimagnétique

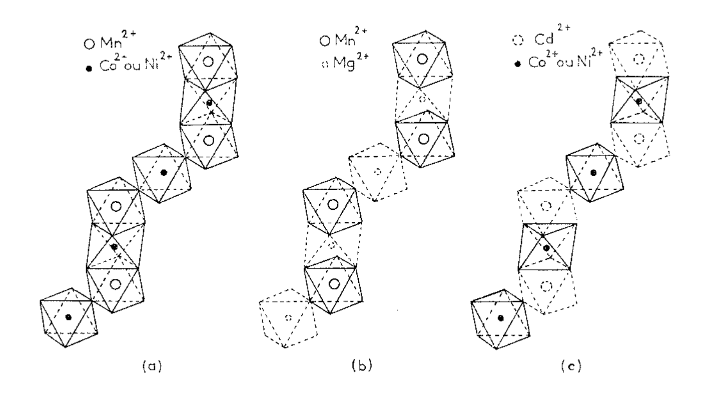


Fig. 3. — Disposition des ions magnétiques dans :
(*a*) Cs_2MnCoF_6 et Cs_2MnNiF_6; (*b*) Cs_2MnMgF_6 et (*c*) Cs_2CdCoF_6 et Cs_2CdNiF_6.

des phases obtenues lorsqu'ils sont tous trois occupés par des ions paramagnétiques. Cs_2MnCoF_6 et Cs_2MnNiF_6 constituent un nouveau type de fluorures ferrimagnétiques.

A l'intérieur des groupements ($Mn_2M'F_{12}$) (M' = Co, Ni), les interactions magnétiques résultent de couplages directs à travers les faces des octaèdres et par superéchange à 90°

TABLEAU II

Paramètres magnétiques des composés étudiés

Composé	Comport. magn.	T_C (K)	T_N (K)	$\sigma_{sat,0K}$ (μ_β)	C_{exp}	θ_p (K)
Cs_2MnCoF_6	Ferrim.	53 ± 2	–	$1,99 \pm 0,05$	$8,19 \pm 0,05$	-61 ± 5
Cs_2MnNiF_6	Ferrim.	61 ± 2	–	$2,40 \pm 0,05$	$5,96 \pm 0,05$	-78 ± 5
Cs_2MnMgF_6	A. F.	–	23 ± 2	–	$4,40 \pm 0,03$	-46 ± 3
Cs_2CdCoF_6	Param.	–	–	–	$3,48 \pm 0,02$	-11 ± 2
Cs_2CdNiF_6	Param.	–	–	–	$1,37 \pm 0,02$	$+6 \pm 2$

par l'intermédiaire du fluor (*fig.* 3 *a*). Il existe également des interactions entre les ions Mn^{2+} situés aux extrémités de ces groupements et les ions Ni^{2+} (ou Co^{2+}) des octaèdres qui les connectent. Ces couplages, antiferromagnétiques par superéchange à 180° de type

$e_g - p\sigma - e_g$, sont certainement importants. Une étude par diffraction de neutrons permettra de déterminer l'orientation des moments des sous-réseaux et de préciser ainsi la nature et l'importance relative des divers couplages.

Propriétés antiferromagnétiques de Cs_2MnMgF_6. — Si l'on examine la localisation des cations dans le réseau, on constate que les ions Mn^{2+} situés aux extrémités des groupements (Mn_2MgF_{12}) sont séparés par les ions Mg^{2+} qui en occupent le centre et par ceux situés dans les octaèdres de jonction (*fig.* 3 b). Pour ces deux dispositions on peut envisager des couplages antiferromagnétiques faibles qui s'effectueraient entre ions Mn^{2+} à travers soit les faces soit les sommets des octaèdres adjacents, mais toujours à 180° par l'intermédiaire des ions Mg^{2+}. En-dessous du point de Néel apparaît une composante ferromagnétique, qui traduit la complexité de l'arrangement des octaèdres (MnF_6).

Le paramagnétisme de Cs_2CdCoF_6 *et* Cs_2CdNiF_6. — La situation des ions magnétiques est inverse ici de la précédente : les ions diamagnétiques Cd^{2+} sont situés aux extrémités des groupements $(Cd_2M'F_{12})$ (M' = Co, Ni) isolant ainsi les ions Ni^{2+} (ou Co^{2+}) (*fig.* 3 *c*). Le paramagnétisme observé jusqu'à 4,2 K s'explique sans doute par la grande faiblesse des interactions Ni - Cd - Ni qui s'exercent à 135° à travers les octaèdres (CdF_6). Les constantes de Curie sont de l'ordre de celles généralement obtenues pour les ions Co^{2+} et Ni^{2+} à spin fort. Si pour le cobalt θ_p est négatif, il devient légèrement positif pour le nickel.

Une étude générale des systèmes $CsMF_3$-$CsM'F_3$ à pression variable est actuellement en voie d'achèvement ; elle explicitera la stabilité des structures obtenues en fonction des éléments divalents mis en jeu ainsi que les propriétés magnétiques qui en découlent.

(*) Séance du 7 juillet 1975.

(1) M. Steiner, W. Krüger et D. Babel, *Sol. State Commun.*, 9, 1971, p. 227.

(2) G. A. Smolenskii, V. M. Yudin, P. P. Syrnikov et A. B. Sherman, *J. E. T. P. Letters* (english translation), 8, (10), 1967, p. 2368.

(3) J. Portier, A. Tressaud, R. Pauthenet et P. Hagenmuller, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1329.

(4) M. W. Shafer et T. R. McGuire, *J. Phys. Chem. Solids*, 30, 1969, p. 1989.

(5) K. Lee, A. M. Portis et G. L. Witt, *Phys. Rev.*, B, 132, (1), 1963, p. 144.

(6) J. M. Longo, J. A. Kafalas, J. R. O'Connor et J. B. Goodenough, *J. Appl. Phys.*, 41, (3), 1970 p. 935.

(7) D. Babel, R. Haegele, G. Pausewang et F. Wall, *Mat. Res. Bull.*, 8, 1973, p. 1371.

(8) J. Grannec, P. Sorbe, J. Portier et P. Hagenmuller, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 45.

(9) P. Köhl, U. Müller et D. Reinen, *Z. anorg. allg. Chem.*, 392, 1972, p. 124.

(10) P. Köhl et D. Reinen, *Z. anorg. allg. Chem.*, 409, 1974, p. 257.

Laboratoire de Chimie du Solide du C. N. R. S.,
Université de Bordeaux I,
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence.*

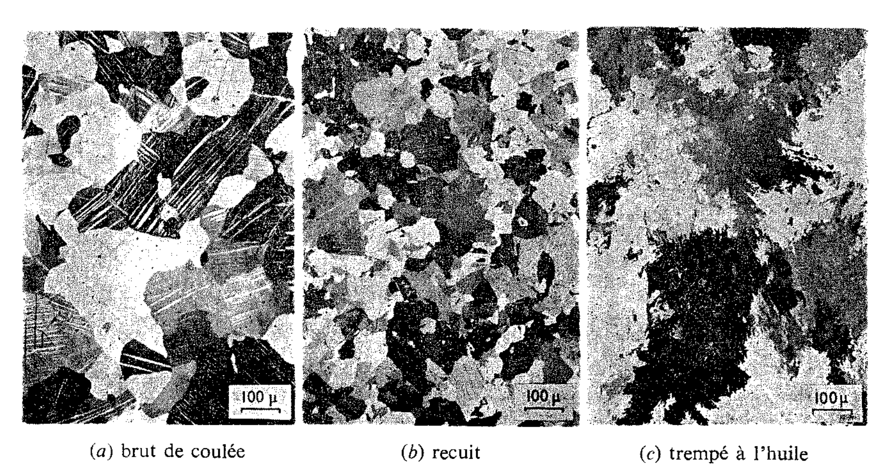
PHYSIQUE MÉTALLURGIQUE. — *Formation de zones de ductilité accrue dans un alliage d'uranium à 0,2 % en poids de vanadium rompu par traction sous pression hydrostatique.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Auger**, transmise par M. Paul Bastien.

Le mécanisme de rupture de différents états structuraux de l'alliage U-V 0,2 % est modifié par l'application d'une pression hydrostatique lors de l'essai de traction. Il apparaît en particulier des zones dans lesquelles le métal présente un allongement très important. L'aspect fractographique de ces zones est décrit. Un modèle de déformation et de rupture est proposé.

1. INTRODUCTION. — L'allongement de rupture ε_f (1) et la contrainte de rupture en traction σ_f (1) d'un alliage d'uranium à 0,2 % en poids de vanadium (U-V 0,2 %) dépendent étroitement de l'état structural.

Pour un même état structural, l'application d'une pression hydrostatique élevée pendant l'essai de traction augmente notablement ces deux caractéristiques mécaniques. Les valeurs de ε_f et σ_f, (σ_F en MPa), à la pression atmosphérique et à la pression de 1000 MPa, sont regroupées dans le tableau ci-dessous, pour les trois états structuraux suivants :

- Brut de coulée : taille de grain 200 à 600 µ (*fig.* 1 *a*);
- Recuit 1 h à 720°C, suivi d'un refroidissement lent : taille de grain 50 à 80 µ (*fig.* 1 *b*);
- Trempé à l'huile à partir de 900°C : pseudo-grains, 100 à 800 µ (*fig.* 1 *c*).

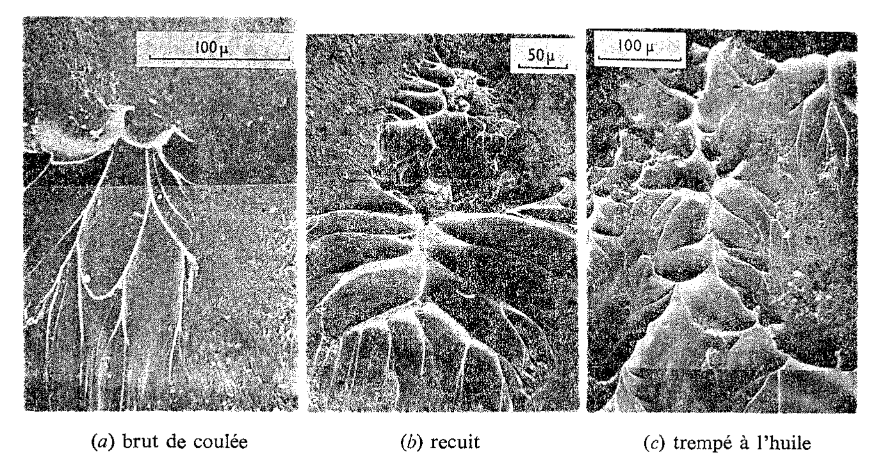


(*a*) brut de coulée (*b*) recuit (*c*) trempé à l'huile

Fig. 1. — Aspect micrographique des trois états structuraux de référence de l'alliage U-V 0,2 %.

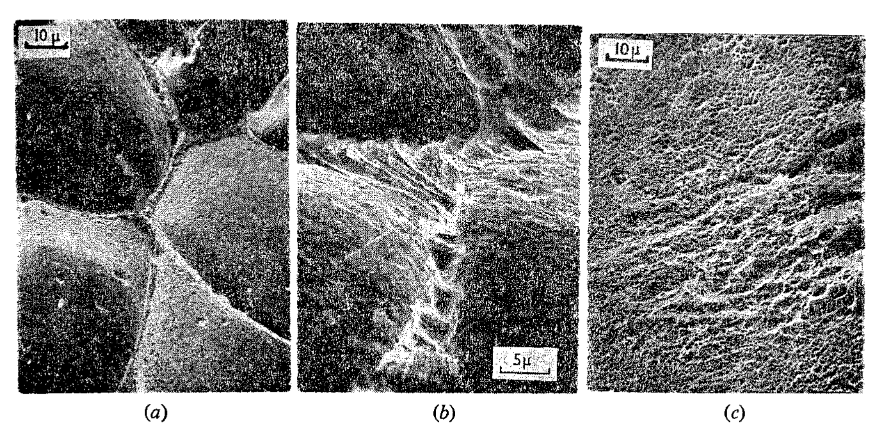
Etat structural	Pression atmosphérique ε_f	Pression atmosphérique σ_f	Pression 1 000 MPa ε_f	Pression 1 000 MPa σ_f
Brut de coulée..........	0,029	600	0,288	1 080
Recuit................	0,211	1 150	0,691	1 600
Trempé à l'huile.......	0,025	740	0,129	1 100

L'étude fractographique des surfaces rompues permet de mettre en évidence l'influence de la pression hydrostatique sur les mécanismes de rupture. Les surfaces de rupture sont mixtes : zones planes perpendiculaires à l'axe de traction, dans lesquelles se trouvent les points de germination de la fissure, et zones inclinées de 30 à 60°, dans lesquelles la



(*a*) brut de coulée (*b*) recuit (*c*) trempé à l'huile

Fig. 2. — Fractographies au microscope électronique à balayage de zones de ductilité accrue.



(*a*) (*b*) (*c*)

Fig. 3. — (*a* et *b*) Détails de l'aspect de surface et des lignes de crête dans les Z. D. A. (*c*) Détail de la surface des zones de cisaillement macroscopique.

fissure s'est propagée par cisaillement macroscopique. L'application d'une pression hydrostatique favorise l'expansion des zones de cisaillement. Au-delà d'une certaine pression (1 000 MPa pour l'état brut de coulée, 600 MPa pour l'état recuit et 500 MPa pour l'état trempé à l'huile), il apparaît dans les plages de cisaillement macroscopique des zones au faciès caractéristique que nous nommons « zones de ductilité accrue » (Z. D. A.).

2. Description des zones de ductilité accrue. — Les zones de ductilité accrue, d'autant plus nombreuses et étendues que la pression augmente, ont une taille variant entre 0,1 et 1 mm. Elles s'étendent donc sur un nombre important de grains. Leur fron-

tière avec les plages de cisaillement macroscopique est nettement délimitée. Elles se présentent comme un réseau de lignes de crête convergentes. Le réseau peut, dans certains cas, confluer vers un amas de grosses cupules. La figure 2 présente des exemples de ces Z. D. A. pour les trois états structuraux étudiés.

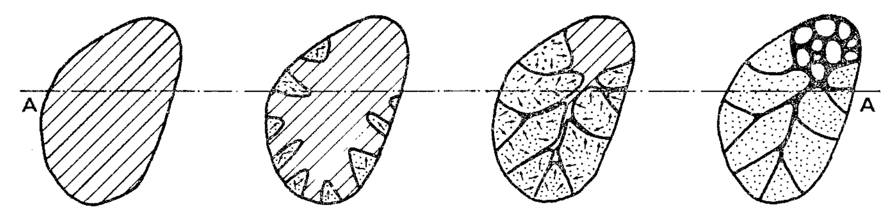


Fig. 4. — Mécanisme de formation des zones de ductilité accrue. Les hachures représentent les ligaments de métal non rompu, les pointillés les zones situées entre les lignes de crête. Les flèches schématisent l'écoulement du métal.

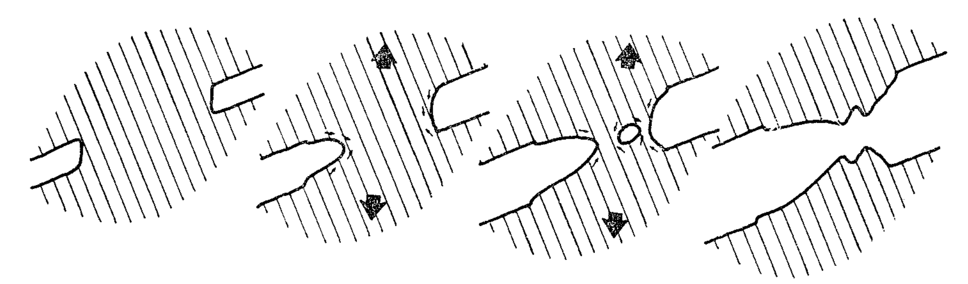


Fig. 5. — Coupes A-A dans la figure 4.

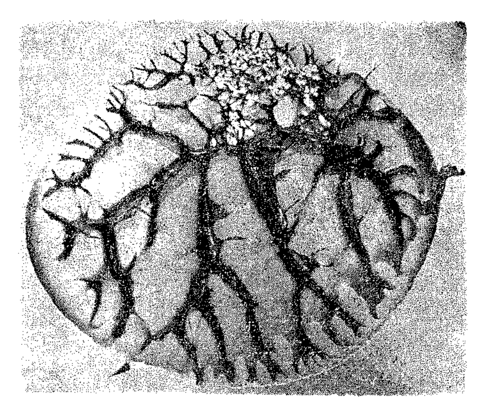


Fig. 6.

Entre les lignes de crête, le métal présente un aspect régulier, finement plissé, contrastant avec les cupules des zones de cisaillement macroscopique (*fig.* 3 *a*, *b* et *c*). Les lignes de crête sont généralement continues (*fig.* 3 *a*), ou plus rarement formées de marches (*fig.* 3 *b*). La taille des cupules qui peuvent apparaître dans ces Z. D. A. est importante (1 à 20 μ).

3. Mécanisme de formation des zones de ductilité accrue. — Le mécanisme de formation des Z. D. A. fait intervenir un écoulement plastique important du métal. Après la germination et la propagation de la fissure dans les zones planes et les zones de cisaillement macroscopique, il reste dans les zones de cisaillement macroscopique des ligaments de métal non rompu, reliant les deux parties de l'éprouvette (*fig.* 4 *a* et 5 *a*). Le réseau de crêtes se forme alors par flux de matière de l'extérieur vers l'intérieur des ligaments (*fig.* 4 *b* et 5 *b*). Au cours de la traction, ces crêtes avancent en confluant et la section du ligament diminue (*fig.* 4 *c* et 5 *c*). Quand cette section est devenue suffisamment faible, la rupture finale peut intervenir par formation d'un groupe de cupules, sans flux de matière important (*fig.* 4 *d* et 5 *d*). La séparation brutale de deux surfaces de verre entre lesquelles a été déposé un mince filet de graisse peu fluide, fournit une illustration de ce mécanisme (*fig.* 6).

Le relief des lignes de crête est très accentué. Leur hauteur est de l'ordre de la moitié de l'écartement entre deux d'entre elles. Ceci suppose que le métal subisse localement, au niveau des lignes de crête, un allongement de 500 à 1 000 %.

Les inclusions, qui provoquent la rupture pour un allongement local beaucoup plus faible dans les zones de cisaillement macroscopique (caractérisées par un faciès à fines cupules), semblent « passivées » et sont entraînées par le flux de métal.

Des analyses effectuées par fluorescence X au microscope électronique à balayage indiquent que la composition globale de l'alliage dans les Z. D. A. ne diffère pas de celle du reste de l'éprouvette. Il en est de même pour l'aspect micrographique et la répartition des inclusions. L'apparition des Z. D. A. semble donc liée principalement à un accroissement de ductilité provoqué par la pression hydrostatique.

4. Conclusion. — L'application d'une pression hydrostatique lors d'essais de traction d'alliage U-V 0,2 %, dans différents états structuraux, fait apparaître localement un mécanisme nouveau de rupture. Ce mécanisme correspond à un écoulement plastique très important du métal et se traduit par un faciès très caractéristique.

(*) Séance du 26 mai 1975.

(1) $\varepsilon_f = \mathrm{Ln}\,(S_0/S_f)$ et $\sigma_f = F_f/S_f$,

avec : S_0, section initiale de l'éprouvette de traction ;
S_f, section de rupture de l'éprouvette de traction ;
F_f, force à la rupture.

Commissariat à l'Énergie atomique,
Section Métallurgie physique,
B.P. n° 511,
75015 *Paris.*

CHIMIE ANALYTIQUE. – *Sur l'analyse des fluorochloroalcanes par réaction sur des oxydes métalliques.* Note (*) de M. **Marcel Chaigneau**, M[mes] **Danièle Barthès** et **Monique Santarromana**, présentée par M. Paul Laffitte.

A partir de CeO_2, ThO_2, Fe_2O_3, Gd_2O_3 ou CuO, les deux derniers oxydes permettent de doser le difluorodichlorométhane avec une précision satisfaisante ($\pm$ 1 à $\pm$ 2 %). Dans les mêmes conditions expérimentales, les essais concernant d'autres fluoroalcanes n'ont conduit qu'à des valeurs approchées à partir de l'oxyde cuivrique.

Le dosage des fluorochloroalcanes par les méthodes chimiques simples ne semble pas avoir été résolu de façon satisfaisante si l'on en juge par les travaux d'ensemble publiés à ce jour dans la littérature [(1), (2)]. Cependant, des recherches effectuées sur la décomposition du difluorodichlorométhane par des métaux et des oxydes métalliques [(3), (4), (5)] ont révélé que, dans certaines conditions, les réactions conduisent à l'oxydation totale du carbone moléculaire en dioxyde de carbone. Nous avons donc recherché, à partir de ce phénomène, une application au dosage des fluorochloroalcanes.

Mode opératoire. — Les essais ont été effectués à l'aide d'un appareil déjà décrit (6). La prise d'essai de gaz est mesurée dans une ampoule calibrée maintenue à température constante et évaluée à 0°C et sous la pression de 760 mm Hg. Elle est ensuite entraînée par un courant d'air ou d'azote décarbonatés dont le débit est voisin de 4 l/h vers la base d'un tube vertical préalablement chauffé à 500°C et garni de l'oxyde métallique pur ou réparti sur de l'alumine. Les gaz qui, éventuellement, accompagnent le dioxyde de carbone (halogènes, hydracides, vapeur d'eau) sont préalablement éliminés par un piège à mercure puis par un tube en U garni de chlorure de calcium et de phosphate d'argent.

Finalement, le dioxyde de carbone est retenu dans un tube taré contenant de l'amiante sodée. Il est à noter que le temps de contact entre le mélange gazeux et le réactif solide est de l'ordre de 1 mn, donc relativement court. La majeure partie des recherches est relative au difluorodichlorométhane et les résultats obtenus sont présentés en tenant compte de la nature des oxydes mis en œuvre.

Oxydes de terres rares. — En tenant compte des essais préliminaires effectués en tubes scellés (4), les oxydes Gd_2O_3, Er_2O_3 et Sm_2O_3 ont été soumis à l'expérience mais c'est le trioxyde de gadolinium anhydre qui nous a conduit aux meilleurs résultats. La réaction peut être considérée de deux façons différentes; de toute façon la phase gazeuse résultante n'est constituée que de dioxyde de carbone correspondant stœchiométriquement au difluorodichlorométhane :

$$2\,Gd_2O_3+3\,CF_2Cl_2 \rightarrow 3\,CO_2+2\,GdCl_3+2\,GdF_3.$$

$$2\,Gd_2O_3+CF_2Cl_2 \rightarrow CO_2+2\,GdOCl+2\,GdOF.$$

Les dosages effectués avec cet oxyde, dans un courant d'air ou d'azote, sont exacts avec une précision de $\pm$ 1 %, à condition d'opérer à une température légèrement inférieure à 525°C. Au delà, la décomposition spontanée du fluoroalcane semble

provoquer des réactions secondaires en phase gazeuse conduisant à des erreurs par excès de 3 à 4 %. De telles réactions peuvent aussi être envisagées entre la phase gazeuse et des impuretés que renferment certains échantillons commerciaux d'oxyde de gadolinium. Ces erreurs par excès n'apparaissent pas à 500°C.

L'oxyde de gadolinium présente cependant l'inconvénient de n'être disponible qu'en quantité relativement réduite et d'être onéreux; nous avons donc tenté d'effectuer le dosage à l'aide d'un composé plus accessible et moins coûteux, l'oxyde de cérium. Afin de lui conférer une plus grande surface réactionnelle, les expériences ont été conduites sur des mélanges d'oxyde et d'alumine préalablement chauffés à 600°C. Ce mélange s'est avéré peu réactif et a conduit à des erreurs par défaut de -10 et -25 % par rapport à la quantité de CO_2 calculée en fonction des prises d'essai. Précisons que le choix de l'alumine comme support des oxydes résulte d'une étude comparative avec le gel de silice, lui-même soumis à une déshydratation notable à 600°C. Ce dernier support n'ayant donné que des résultats assez décevants, présentant des erreurs par défaut inacceptables, a été abandonné.

Oxydes associés a un support d'alumine. — La préparation de ces associations a généralement été effectuée de la façon suivante : l'oxyde d'aluminium neutre d'une granulométrie comprise entre les modules 18 et 23 est imprégné d'une solution aqueuse d'un sel dont on précipite ensuite l'hydroxyde par addition d'ammoniaque diluée ou d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium. Le mélange ainsi obtenu est lavé, filtré, séché à l'étuve à 105°C et, finalement, soumis à une calcination prolongée à 600°C. Tel a été le cas des préparations concernant Fe_2O_3 et CuO. Pour l'oxyde de thorium, l'imprégnation de l'alumine est effectuée à partir d'une solution aqueuse de nitrate et la masse résultante est directement chauffée à 600°C, ce qui entraîne la décomposition du nitrate en oxyde.

Les résultats obtenus avec chacun de ces oxydes sont les suivants :

ThO_2. — Les essais en tubes scellés à 500°C avaient montré que la phase gazeuse n'est finalement constituée que de dioxyde de carbone et que la réaction commence dès 150°C, ce qui permettait d'attendre de bons résultats. Cependant, les expériences ont révélé que le difluorodichlorométhane n'est pas entièrement décomposé dans les conditions précédemment décrites, vraisemblablement en raison du temps de contact insuffisant. Avec l'oxyde de thorium préparé sur un support d'alumine, les résultats sont améliorés, mais les erreurs sont encore comprises entre -6 et $+4$ % pour 24 essais dont 3 seulement correspondent à la valeur théorique.

Fe_2O_3. — Le dépôt de cet oxyde sur l'oxyde d'aluminium a d'abord été obtenu par précipitation à l'aide de l'ammoniaque à partir du chlorure ferrique. Il constitue un bon agent de décomposition du « fréon »-12. Toutefois l'entraînement partiel du chlorure ferrique par le courant gazeux provoque des perturbations qui se traduisent par des variations entre les différents dosages, de -6 à $+6$ % (sur 20 dosages, 11 ne présentent que des erreurs comprises entre -2 et $+2$ %).

Un nouveau réactif a été préparé en co-précipitant les hydroxydes d'aluminium et de fer par addition d'ammoniaque à une solution aqueuse de sulfate d'aluminium et de chlorure ferrique. Dans ce cas, on constate des erreurs par excès comprises entre $+4$ et $+8$ %. Ces écarts pourraient être imputables à la formation d'halogénures de carbonyle qui sont ensuite décomposés par l'amiante sodée (ce qui entraîne une augmentation de masse importante par rapport au dioxyde de carbone correspondant).

CuO. — Les premiers dosages, effectués tant avec l'oxyde cuivrique seul qu'avec l'oxyde précipité sur un support d'oxyde d'aluminium, présentaient des résultats contradictoires peu explicables. Aussi, avons-nous procédé à la coprécipitation des hydroxydes par l'ammoniaque à partir d'une solution aqueuse de sulfate cuivrique et de sulfate d'aluminium dans un rapport moléculaire correspondant sensiblement à 2/3 pour CuO/Al_2O_3. On a choisi pour terme de la précipitation l'apparition de la teinte bleu-céleste qui marque le début de la redissolution du précipité d'hydroxyde cuivrique [7]. Le diagramme de rayons X du réactif, après calcination à 600°C, montre que les oxydes de cuivre et d'aluminium sont accompagnés d'un aluminate de cuivre du type $CuAl_2O_4$ en quantité indéterminée. Ce réactif décompose parfaitement le difluorodichlorométhane à 500°C en oxydant la totalité du carbone en dioxyde de carbone. La précision des dosages est comprise entre ± 1 % et, dans les cas extrêmes, ± 2 %.

En résumé, ces dosages peuvent être sommairement représentés de la façon suivante (tableau I).

TABLEAU I

Dosage de CF_2Cl_2 par divers oxydes

Oxyde	Écarts-type (%)	Nombre d'essais	Cause d'erreur
Gd_2O_3	± 1	12	–
CeO_2	— 10 et — 25	2	Décomposition incomplète
ThO_2	— 6 à + 4	24	»
Fe_2O_3 (n° 1)	— 6 à + 6	19	–
Fe_2O_3 (n° 2)	— 4 à + 8	3	Formation d'halogénures de carbonyle
CuO	± 1 à ± 2	25	–

En vue de généraliser la méthode, nous avons alors poursuivi cette étude avec CuO et des dérivés du méthane et de l'éthane représentant différents types d'association d'halogènes. Parmi les composés porteurs d'hydrogène, le difluorochlorométhane conduit à des résultats par excès de +1 à 11 %, sans doute liés à une ou plusieurs réactions secondaires donnant naissance à de nombreux radicaux libres [8] dont la réactivité vis-à-vis de l'hydroxyde de sodium n'est, en général, pas connue mais peut être envisagée, d'où une erreur par excès due à la formation d'halogénures alcalins.

Pour le dérivé bromé, $CBrF_3$, en accord avec des observations antérieures [9], le brome libéré par sa décomposition gêne la réaction attendue et les résultats obtenus sont nettement inférieurs à la théorie (−15 et −20 %).

TABLEAU II

Dosage de quelques halogénoalcanes par l'oxyde cuivrique

Formule	Nombre d'essais	Écarts-type (%)
CCl_3F (F-11)	11	— 2 à — 10
$CClF_3$ (F-13)	6	— 2 à — 9
$F_2ClC—CCl_2F$ (F-113)	11	— 7 à — 16
$F_2ClC—CClF_2$ (F-114)	13	— 1 à — 12

Nous avons encore considéré CCl_3F et $CClF_3$ ainsi que $F_2ClC-CCl_2F$ et $F_2ClC-CClF_2$. Pour ceux d'entre eux qui sont liquides à la température ordinaire, la prise d'essai pesée en tube scellé était introduite dans l'appareil par une technique analogue à celle décrite par l'une de nous ([6]). Les résultats ainsi obtenus sont rassemblés dans le tableau II; ils révèlent régulièrement des erreurs par défaut, mais demeurent assez encourageants, surtout si l'on envisage un moyen de prolonger la durée de contact sur le réactif oxydant.

En conclusion, parmi les oxydes métalliques expérimentés, seul l'oxyde cuivrique donne des résultats aussi précis, pour CCl_2F_2, que ceux préalablement obtenus avec l'oxyde de gadolinium. Ce réactif a une composition sensiblement constante, résultant des conditions de sa précipitation et de sa déshydratation. Son utilisation pour le dosage des autres fluoroalcanes cités dans cette Note pourrait faire l'objet d'une expérimentation approfondie afin de mieux définir les conditions optimales de son emploi. Les deux principales variables à considérer étant la température et la durée du contact entre les phases gazeuse et solides.

(*) Séance du 9 juin 1975.

(1) J. H. Simons, *Fluorine Chemistry*, Academic Press, II, 1954, p. 163-171.
(2) R. H. Kimball et L. E. Tufts, *Anal. Chem.*, 19, 1947, p. 150-153.
(3) D. Barthès, M. Chaigneau et P. Malangeau, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1780.
(4) D. Barthès et M. Chaigneau, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 324.
(5) M. Chaigneau et D. Barthès, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 624.
(6) D. Barthès, *Thèse Doct. Pharm.*, Université René-Descartes, Paris, 1973.
(7) Y. Teyssier, *Thèse Doct. Sciences*, Lyon, 1955, p. 14.
(8) F. Gozzo et C. R. Patrick, *Tetrahedron G. B.*, 22, 1966, p. 3329-3330.
(9) M. Chaigneau et G. Le Moan, *Ann. Fals. Exp. chim.*, 65, 1972, p. 481-488.

M. C. et M. S. :
Service d'Analyse des Gaz du C. N. R. S.,
Faculté des Sciences pharmaceutiques et biologiques,
4, *avenue de l'Observatoire,*
75270 *Paris Cedex* 06;

D. B. :
U. E. R. de Médecine et de Pharmacie de Poitiers,
34, *rue du Jardin-des-Plantes,*
86034 *Poitiers Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Chloruration d'une alumine platinée par le tétrachlorure de silicium. Mécanisme et application.* Note (*) de MM. **Pierre Meallier**, **Jean-René Bernard**, **Camille Coste** et **Hubert Knoche**, présentée par M. Georges Champetier.

La chloruration d'une alumine platinée par le tétrachlorure de silicium conduit à l'obtention d'un catalyseur actif en isomérisation des paraffines. L'étude du mécanisme de chloruration permet d'expliquer l'activité isomérisante obtenue, lorsque le support est calciné et chloré à 350°C.

Pour la préparation des alumines chlorées, on utilise très souvent le tétrachlorure de carbone. Pour que cet agent chlorant fournisse un catalyseur actif en isomérisation notamment, la température de calcination du support est toujours supérieure à 500°C ([1]).

En utilisant le tétrachlorure de silicium comme agent chlorant d'une alumine platinée, nous avons obtenu les résultats suivants (tableau I, *fig.* 1 et 2) :

TABLEAU

N° du catalyseur	Températures de cal.	Températures de chlor.	% en poids de chlore	% en poids de silicium	Rapport chlore/silicium	% iC_5
1..........	500	500	7,2	2,5	2,27	2
2..........	500	400	6,7	2,3	2,2	4
3..........	500	300	6,8	2,1	2,55	9
4..........	500	200	4	1,35	2,34	1
5..........	350	400	–	–	–	24
6..........	350	365	–	–	–	30
7..........	350	350	8,4	2	3,31	52
8..........	350	330	–	–	–	52
9..........	350	300	8,5	1,9	3,40	17
10..........	300	400	10,5	2,9	2,85	45
11..........	300	300	9,9	2,6	3	7
12..........	200	400	–	–	–	8

Le temps de chloruration est de 30 mn, sauf pour le catalyseur 5 chloré pendant 10 mn.

Bien que les conditions expérimentales concernant la préparation de ce nouveau catalyseur aient été précédemment décrites ([2]), on peut rappeler que dans tous les cas :

– le temps minimal de calcination du support est de 4 h, afin d'éliminer l'eau chimisorbée. Cette calcination s'effectue sous courant d'azote, séché sur tamis, avec un débit de 2,4 l/h.

– le temps de chloruration varie entre 5 et 45 mn (*fig.* 3).

– dans tous les cas la chloruration s'accompagne d'un dégagement d'acide chlorhydrique et d'eau ainsi que de la formation de silice. La perte en eau varie de 5 à 8 % par rapport au poids du support, selon que l'on calcine celui-ci à 350 ou 500°C.

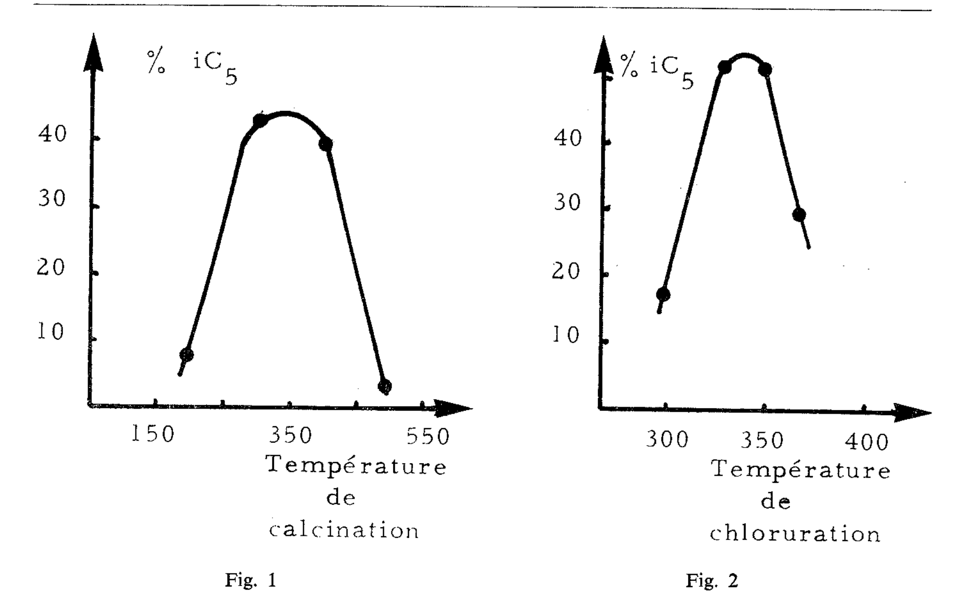


Fig. 1. — Influence de la température de calcination sur l'activité du catalyseur.
Fig. 2. — Influence de la température de chloruration sur l'activité du catalyseur.

DISCUSSIONS. — Lorsque l'on considère les résultats consignés dans le tableau, on remarque que l'activité n'est pas directement liée à la quantité de chlore fixé sur le catalyseur, mais dépend par contre de la température de calcination du support. Nous pouvons faire également la même remarque en ce qui concerne le rapport

$$\frac{\text{nombre d'atomes de chlore}}{\text{nombre d'atomes de silicium}} = \frac{\text{Cl}}{\text{Si}}$$

(*fig.* 4).

Si on compare alors ces résultats aux travaux effectués sur la déshydratation des alumines [3], on note que la température de calcination de 350°C est suffisante pour éliminer l'eau moléculaire chimisorbée, sans provoquer, par ailleurs, de modification sensible de la surface spécifique. Le nombre de groupements OH superficiels diminue avec l'élévation de cette température [4].

Afin d'expliquer le maximum de l'activité et du rapport Cl/Si, nous devons donc considérer d'une part l'influence de l'eau chimisorbée, d'autre part l'influence du nombre de sites OH disponibles. Les sites $\underset{|}{\overset{}{\text{OH}}}\text{Al}$ chlorés par le chlorure d'hydrogène étant totalement inactifs [5], seuls les sites OH—Al (OH lié à Al) chlorés par le tétrachlorure de silicium seront actifs lors de l'isomérisation. On ne peut donc pas relier activité isomérisante et quantité totale de chlore fixé sur le catalyseur.

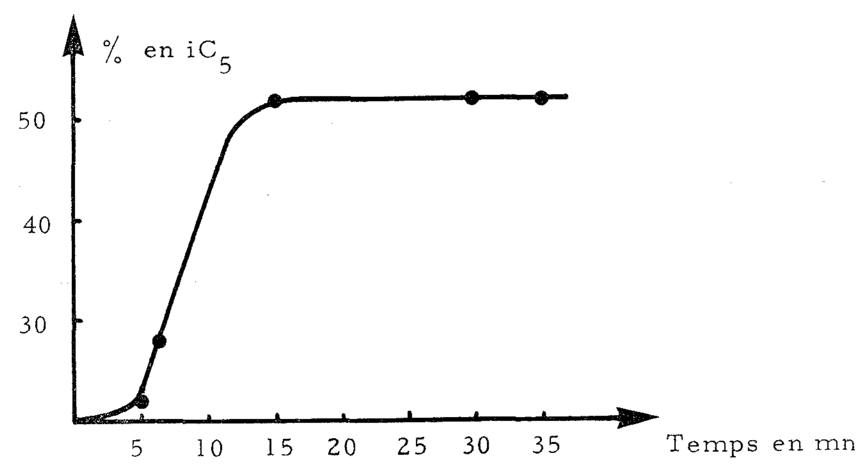


Fig. 3. — Influence du temps de chloruration sur l'activité du catalyseur.

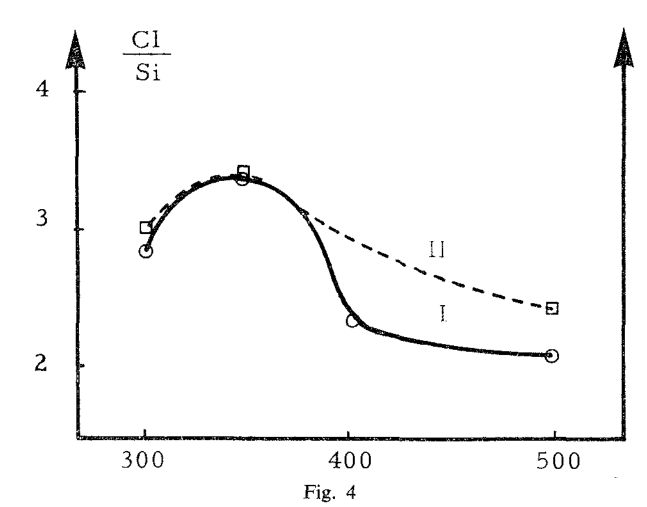


Fig. 4

I. Cl/Si en fonction de la température de calcination (catalyseur chloré à 400 C).
II. Cl/Si en fonction de la température de calcination (catalyseur chloré à 300 C).

Le mécanisme que nous proposons tient compte de l'influence de la température de calcination, du maximum d'activité isomérisante, de la nature différente des atomes de chlore fixés, *ainsi que des produits formés* :

(1) $$2\,\underset{}{\overset{\text{OH}}{\overset{|}{\text{Al}}}} + \text{SiCl}_4 \rightarrow 2\,\overset{\text{Cl}}{\overset{|}{\text{Al}}} + \text{SiO}_2 + 2\,\text{HCl},$$

(2) $$2\,\text{HCl} + 2\,\overset{\text{OH}}{\overset{|}{\text{Al}}} \rightarrow 2\,\overset{\text{Cl}}{\overset{|}{\text{Al}}} + 2\,\text{H}_2\text{O},$$

(3) $$\text{SiCl}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + 4\,\text{HCl}.$$

Pour une température de calcination :

– supérieure à 350°C : seule la réaction (1) est possible (Cl/Si $\simeq$ 2);

– voisine de 350°C : ensemble du mécanisme (3 < Cl/Si < 4);

– inférieure à 350°C : l'hydrolyse est prépondérante et conduit à un catalyseur inactif.

Le comportement de ce catalyseur en isomérisation des alcanes est comparable aux alumines chlorées par le tétrachlorure de carbone, non seulement par son activité (52 %) et sa sélectivité (> 99 %), mais encore par son comportement cinétique.

– La quantité d'isopentane étant indépendante du temps de contact, la cinétique n'est pas perturbée par des phénomènes de diffusion externe.

V. V. H.	25	30	45	138	258
$\frac{10^2}{\text{V. V. H.}}$	4	3,3	2,2	0,72	0,39
Vitesse de formation de $i\,C_5$ (mole/g/h.10^4..	4,9	5,2	5,2	4,4	4,9

– L'énergie d'activation apparente est de 15 kcal/mole environ, valeur généralement mesurée en isomérisation.

Pour une tension de vapeur du pentane égale à 350 mm de mercure, nous avons :

Température du réacteur (°C)	V. V. H.	Taux de transformation en pourcentage
150	21	51,2
125	21	16,7
100	21	12,3

(*) Séance du 26 mai 1975.

(¹) J.-P. GIANNETTI et R. T. SEBULSKY, Division of Petroleum chemistry INC, American chemical Society, Minneapolis Meeting, 13-18 april, 1969.

(²) P. MEALLIER, J. R. BERNARD, C. COSTE et H. KNOCHE, publication en cours.

(³) L. LENOIR, *Thèse*, Lyon, 1960.

(⁴) J. BASSET, M. V. MATHIEU et M. PRETTRE, *Rev. Chim. minér.*, 5, 1968, p. 945.

(⁵) P. T. WHITE, A. G. GOBLE et T. C. O'MAY (British Petroleum Company limited), Brevet Français, 1964, n° 1, 357, 931 BOIj-ClOg.

P. M. :
Laboratoire de Photochimie,
U. E. R. Chimie-Biochimie,
Lyon I,
43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69621 *Villeurbanne;*

J.-R. B., C. C. et H. K. :
Centre de Recherches ELF-SOLAIZE,
B. P. n° 22,
69360 *Saint-Symphorien-d'Ozon.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la représentation isotherme des diagrammes de phases ternaires* A-B-O. *Étude du système* Mn-Fe-O *à haute température.* Note (*) de MM. **Alain Duquesnoy**, **Jacki Couzin** et **Paul Gode**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs proposent une représentation des systèmes ternaires A-B-O dans le plan (log P_{O_2}, composition de l'alliage A-B). Ils présentent les résultats expérimentaux pour le système Mn-Fe-O, à 1 000°C sous 1 atm.

A l'équilibre thermodynamique, il existe pour chaque composé d'un système A-B-O, une relation $f(T, P, p_{O_2}, Z, x) = 0$ entre la température, la pression totale, la pression partielle d'oxygène, la fraction atomique Z de A ou B dans l'alliage métallique et la composition chimique x. L'examen des variations des propriétés physicochimiques des diverses phases stables à T et P constantes, permet de tracer le diagramme d'équilibre dans le plan $[\log p_{O_2}; Z]$.

Nous donnons ci-après les résultats relatifs au ternaire Mn-Fe-O obtenus à 1 000°C et sous la pression atmosphérique, à partir de mesures électriques (conductivité et pouvoir thermoélectrique), thermogravimétriques et radiocristallographiques [1]; les pressions partielles d'oxygène ont été réalisées de façon continue de 1 à 10^{-18} atm par les techniques habituelles du laboratoire [[2] à [5]]. Sur un tel diagramme, il est également possible de mettre en évidence les non-stœchiométries des domaines monophasés et donc d'indiquer les compositions et pourcentages des solutions solides dans les domaines biphasés ainsi qu'il est expliqué en légende de la figure.

Cette représentation est particulièrement bien adaptée à l'étude des relations entre la nature, le nombre et la position des défauts de réseau d'un oxyde et ses diverses propriétés macroscopiques. Elle est généralisable à tout système A-B-X et nous semble préférable aux diagrammes triangulaires classiques car elle précise l'influence de la variable p_{O_2}, essentielle dans le traitement thermodynamique des résultats.

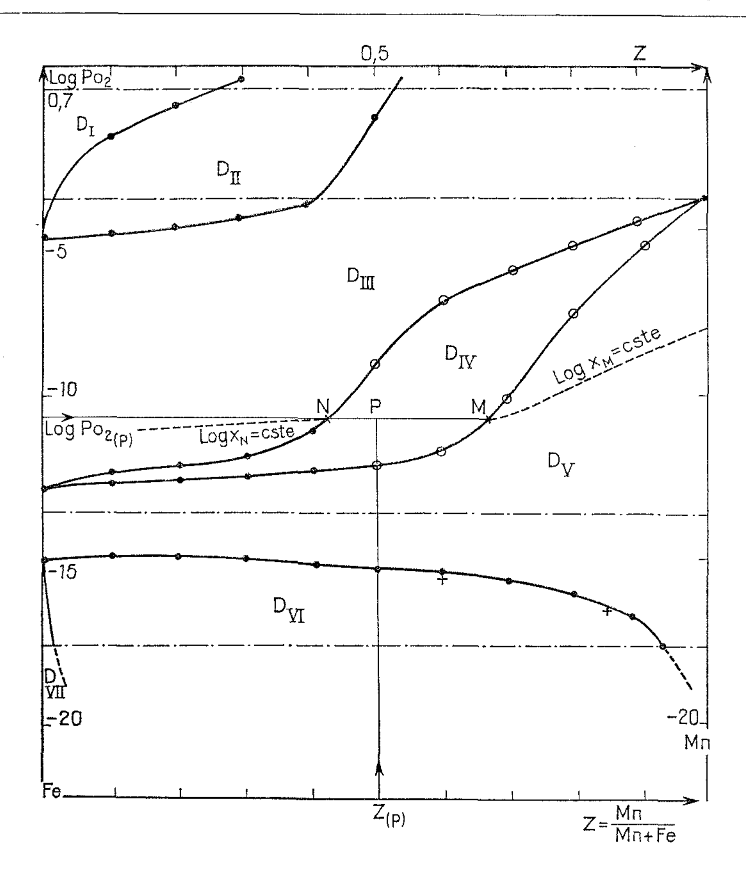


Diagramme MnFeO à 1 000°C, sous 1 atm, dans le plan (log P_{O_2}; Z).

● Z = Mn/(Fe + Mn) composition de l'alliage métallique;

—·— analyses aux rayons X pour toute composition;

● mesures électriques (conductivité et pouvoir thermoélectrique);

⊙ mesures thermogravimétriques;

+ travaux de Gleitzer [6];

- - - - log x = Cte (x : écart par rapport à une formule stœchiométrique).

D_I solution solide $(Mn_ZFe_{1-Z})_{2-x}O_3$;

D_{II} deux phases $(Mn_rFe_{1-r})_{2-x}O_3 + (Mn_sFe_{1-s})_{3-x}O_4$ (spinelle) $r + s = Z$;

D_{III} solution solide $(Mn_{1-Z}Fe_Z)_{3-x}O_4$ (il n'a pas été tenu compte de la transformation cristallographique : spinelle → quadratique);

D_{IV} deux phases $(Mn_tFe_{1-t})_{3-x}O_4 + (Mn_uFe_{1-u})_{1-x}O$ $t + u = Z$;

D_V solution solide $(Mn_ZFe_{1-Z})_{1-x}O$;

D_{VI} deux phases $(Mn_vFe_{1-v})_{1-x}O + Mn_wFe_w$. $v + w = Z$;

D_{VII} alliage métallique.

Le point P situé dans le D_{IV} correspond à l'équilibre entre les phases spinelle d'écart à la stœchiométrie défini par x_n et protoxyde défini par x_m.

Les mesures pour $Z > 0,5$ et $P_{O_2} < 10^{-15}$ ont été réalisées avec un dispositif permettant de contrôler le départ de métal (Mn) dû à la volatilité du manganèse [1].

(*) Séance du 26 mai 1975.

(1) J. COUZIN, *Thèse de 3e cycle*, Amiens, mars 1975.

(2) A. DUQUESNOY et F. MARION, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 77-79.

(3) H. LE BRUSQ, J.-J. OEHLIG, J.-P. DELMAIRE et A. DUQUESNOY, *Bull. Soc. chim, Fr.*, n° 12, 1966, p. 3913.

(4) J.-J. OEHLIG, A. JAMET et A. DUQUESNOY, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1021.

(5) J.-J. OEHLIG, *Thèse d'État*, Amiens, juin 1974.

(6) C. GLEITZER, *Thèse d'État*, Nancy, 1956.

Laboratoire des Matériaux semi-conducteurs,
U. E. R. des Sciences exactes et naturelles d'Amiens,
33, *rue Saint-Leu,*
80000 *Amiens.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses à partir du benzo [b] furyl-2 lithium et de ses dérivés : dihydro-4.5 et tétrahydro-1.2.4.5 thiépinno [4.5-b] [1] benzofurannes, dihydro-5.6 et tétrahydro-1.2.5.6 3 H-thiocinno [4.5-b] [1] benzofurannes.* Note (*) de MM. **Paul Cagniant** et **Gilbert Kirsch**, présentée par M. Georges Champetier.

A partir de l'oxiranne et du benzo [*b*] furyl-2 lithium, les méthodes usuelles conduisent aux (benzo [*b*] furyl-2) éthanols, aux thiols et aux acides β-(benzo [*b*] furyl-2) éthyl thioalcanoïques attendus.

La cyclisation des chlorures de ces acides se fait dans les conditions habituelles, sans contraction de cycle et avec des rendements variables. La réduction des cétones avec $NaBH_4$, et $LiAlH_4$-$AlCl_3$ conduit respectivement aux composés indiqués dihydrés et tétrahydré.

Nous avons indiqué précédemment ([1]) qu'à partir du benzo [*b*] furyl-2 lithium on accédait, en deux étapes, aux thiéno [2.3-*b*] [1] benzofurannes.

Dans la présente Note nous préparons les β-[benzo [*b*] furyl-2] éthanols (I) par action de l'oxyde d'éthylène sur le benzo [*b*] furyl-2 lithium et ses dérivés méthylé, méthoxylé et chloré en-5 (rendements de 45 à 62 %). Les chlorures correspondants sont facilement obtenus (70 à 75 % de rendement) [$SOCl_2$, $(CH_3)_2NPh$ en $CHCl_3$] et transformés en les thiols attendus (II), au moyen de la méthode à la thiourée ([2]). Ces thiols, après sodation et condensation avec les esters éthyliques bromacétique, α-bromo ou β-bromo propioniques constituent une voie d'accès, *via* les esters correspondants, aux acides β-(benzo [*b*] furyl-2) éthyl thioalcanoïques (III), (IV) et (V).

Les chlorures des acides (III) et (IV), cyclisés dans les conditions usuelles ($SnCl_4$-CS_2 à 0°, 5 h) conduisent aux oxo-1 tétrahydro-1.2.4.5 thiépinno [4.5-*b*] [1] benzofurannes (VI) et (VII) avec des rendements de l'ordre de 60-70 % (sauf pour le dérivé chloré qui se refuse à toute cyclisation); aucune réaction de changement de cycle n'est observée.

De même les chlorures des acides (V) donnent les oxo-1tétrahydro-1.2.5.6 3 H-thiocinno [4.5-*b*] [1] benzofurannes (VIII) (rendement 25 %). Notons qu'en série benzo [*b*] thiophénique le chlorure de l'acide β-(benzo [*b*] thiényl-2) éthyl thioacétique a pu être cyclisé ([3]), alors que son homologue supérieur thio-3 propionique est résinifié ([4]).

La réduction des cétones (VI) à (VIII *a*), au moyen de $NaBH_4$ conduit aux composés hydroxylés correspondants, déshydratés (APP sous vide) en les composés bihétérocycliques (IX) à (XI) (rendement 75 %).

La réduction des cétones (VI *a*) et (VI *b*) au moyen de $LiAlH_4$-$AlCl_3$ conduit aux composés tétrahydro correspondants avec 65 % de rendement.

La structure des composés décrits a été vérifiée par analyse centésimale et par spectrographie ultraviolette, infrarouge. ou de RMN).

Description des composés obtenus ([5]). — Les méthyl-5, chloro-5 et méthoxy-5 benzo [*b*] furannes sont préparés au moyen de la méthode générale qui sera décrite ultérieurement ([4]).

(I *a*) $C_{10}H_{10}O_2$, $É_{16}$ 164°, $n_D^{20°}$ 1,578 1, liquide incolore; phényluréthanne $C_{17}H_{15}O_3N$, paillettes incolores (b-ep); F 88°; chlorure correspondant $C_{10}H_9OCl$, $É_{17}$ 145°, $n_D^{20°}$ 1,573 3, liquide incolore.

(I *b*) $C_{11}H_{12}O_2$, $É_{17}$ 172°, $n_D^{20°}$ 1,568 1, liquide incolore; phényluréthanne $C_{16}H_{17}O_3N$, paillettes incolores (b-ep), F 93°; chlorure correspondant $C_{11}H_{11}OCl$, $É_2$ 120°, $n_D^{20°}$ 1,564 9, huile incolore.

a $R_1=H$
b $R_1=CH_3$
c $R_1=OCH_3$
d $R_1=Cl$

(I) R=OH (IV) R=S-CH(CH₃)-COOH
(II) R=SH
(III) $R=SCH_2COOH$ (V) $R=S(CH_2)_2COOH$

(VI*a*) $R'=R_1=H$ (VII*a*) $R'=CH_3$, $R_1=H$ (VIII*a*) $R_1=H$
(VI*b*) $R'=H$, $R_1=CH_3$ (VII*b*) $R'=R_1=CH_3$ (VIII*b*) $R_1=CH_3$
(VI*c*) $R'=H$, $R_1=OCH_3$

(IX*a*) $R'=R_1=H$ (X*a*) $R'=CH_3$, $R_1=H$ (XI)
(IX*b*) $R'=H$, $R_1=CH_3$ (X*b*) $R'=R_1=CH_3$

(I *c*) $C_{11}H_{12}O_3$, $É_{4,7}$ 184°, paillettes incolores (b-ep), F 60°,5; phényluréthanne $C_{18}H_{17}O_4N$, paillettes incolores (b-ep), F 81°; chlorure correspondant $C_{11}H_{11}O_2Cl$, $É_{5,5}$ 165°, n_D^{20} 1,574 0, huile incolore.

(I *d*) $C_{10}H_9O_2Cl$, $É_{1,2}$ 144°, paillettes incolores (b-ep), F 43°; chlorure correspondant $C_{10}H_8OCl_2$, $É_{2,2}$ 160°, n_D^{20} 1,581 2.

(II *a*) $C_{10}H_{10}OS$, $É_{16}$ 158°, $n_D^{20°}$ 1,598 0, huile incolore.

(II *b*) $C_{11}H_{12}OS$, $É_{2,5}$ 128,5°, $n_D^{20°}$ 1,581 0, huile incolore.

(II *c*) $C_{11}H_{12}O_2S$, $É_4$ 166°, paillettes incolores (MeOH), F 48°.

(II *d*) $C_{10}H_9OSCl$, $É_{3,2}$ 159,5°, n_D^{20} 1,598 2, huile incolore.

(III *a*) $C_{12}H_{12}O_3S$, $É_{4,1}$ 220°, paillettes incolores (b-ep), F 40°; ester éthylique $C_{14}H_{16}O_3S$, $É_{4,3}$ 199°, n_D^{20} 1,561 1, huile visqueuse.

(III *b*) $C_{13}H_{14}O_3S$, $É_{2,5}$ 218°, paillettes incolores (b-ep), F 63°; ester éthylique $C_{15}H_{18}O_3S$, $É_{2,3}$ 185°, n_D^{20} 1,555 8, huile incolore; amide correspondant $C_{13}H_{15}O_2SN$, paillettes incolores (b-ep), F 102°.

(III *c*) $C_{13}H_{14}O_4S$, $É_3$ 237°, paillettes incolores (b-ep), F 53,5°; ester éthylique $C_{15}H_{18}O_4S$, $É_{3,2}$ 219°, n_D^{20} 1,564 4, huile jaune; amide $C_{13}H_{15}O_3SN$, paillettes incolores (b-ep), F 95°.

(III *d*) $C_{12}H_{11}O_3SCl$, $É_3$ 245°, $n_D^{20°}$ 1,600 2, huile jaune; ester éthylique $C_{14}H_{15}O_3SCl$, $É_{3,7}$ 207°, $n_D^{20°}$ 1,566 0, huile jaune.

(IV *a*) $C_{13}H_{14}O_3S$, $É_{5,8}$ 224°, $n_D^{20°}$ 1,581 3, huile visqueuse; ester éthylique $C_{15}H_{18}O_3S$, $É_{3,3}$ 187°, $n_D^{20°}$ 1,553 6, huile incolore; amide de l'acide (IV *a*) $C_{13}H_{15}O_2SN$, paillettes incolores (b-ep), F 106,5°.

(IV *b*) $C_{14}H_{16}O_3S$, $É_{2,7}$ 225°, paillettes incolores (b-ep), F 67,5°; ester éthylique $C_{16}H_{20}O_3S$, $É_{2,4}$ 199°, $n_D^{20°}$ 1,549 7, huile visqueuse; amide $C_{14}H_{17}O_2SN$, paillettes incolores (b-ep), F 97°.

(V *a*) $C_{13}H_{14}O_3S$, $É_4$ 232°, paillettes incolores (b-ep), F 76,5; ester éthylique $C_{15}H_{18}O_3S$, $É_{2,1}$ 192°, $n_D^{20°}$ 1,557 2, huile jaune pâle.

(V *b*) $C_{14}H_{16}O_3S$, $É_{1,7}$ 235°, paillettes incolores (b-ep), F 85°; ester éthylique $C_{16}H_{20}O_3S$, $É_{2,3}$ 196°, $n_D^{20°}$ 1,555 9, huile incolore; amide $C_{14}H_{17}O_2SN$, paillettes incolores (b-ep), F 117°.

(VI *a*) $C_{12}H_{10}O_2S$, $É_{5,3}$ 205°, aiguilles incolores (MeOH), F 89°; oxime $C_{12}H_{11}O_2SN$, aiguilles incolores (b-ep), F 159°; DNPh $C_{18}H_{14}O_5SN_4$, paillettes orangées (a-b), F_{inst} 236,5°. Alcool correspondant $C_{12}H_{12}O_2S$, aiguilles incolores (b-ep), F 94°.

(VI *b*) $C_{13}H_{12}O_2S$, $É_{2,2}$ 200°, paillettes incolores (MeOH), F 121°; oxime $C_{13}H_{13}O_2SN$, paillettes incolores (b-ep), F 135°; DNPh $C_{19}H_{16}O_5SN_4$, paillettes rouge orangé (a-b), F_{inst} 247°. Alcool correspondant $C_{13}H_{14}O_2S$, paillettes incolores (b-ep), F 110°.

(VI *c*) $C_{13}H_{12}O_3S$, $É_{2,6}$ 200°, paillettes incolores (MeOH), F 131,5°.

(VII *a*) $C_{13}H_{12}O_2S$, $É_{3,4}$ 195°, aiguilles incolores (MeOH), F 81°; oxime $C_{13}H_{13}O_2SN$, paillettes incolores (b-ep), F 181°. Alcool correspondant $C_{13}H_{14}O_2S$, paillettes incolores (b-ep), F 91,5°.

(VII *b*) $C_{14}H_{14}O_2S$, $É_{1,8}$ 195°, paillettes incolores (MeOH), F 93,5°; DNPh $C_{20}H_{18}O_5SN_4$, paillettes rouge grenat (a), F_{inst} 198°.

(VIII *a*) $C_{13}H_{12}O_2S$, $É_{6,5}$ 220°, paillettes incolores (MeOH), F 139,5°; oxime $C_{13}H_{13}O_2SN$, paillettes incolores (b-ep), F 123°. Alcool correspondant $C_{13}H_{14}O_2S$, paillettes incolores (b-ep), F 92,5°.

(VIII *b*) $C_{14}H_{14}O_2S$, $É_6$ 225°, aiguilles incolores (*a*), F 197°, DNPh $C_{20}H_{18}O_5SN_4$, paillettes rouge orangé (a), F 125,5°.

(IX *a*) $C_{12}H_{10}OS$, $É_{2,4}$ 150°, paillettes incolores (a), F 82,5°; TNF $C_{25}H_{15}O_8SN_3$, paillettes rouge grenat (a-a), F 155°. Dérivé tétrahydro-1.2.4.5 correspondant $C_{12}H_{12}OS$, $É_{2,6}$ 158°; paillettes incolores (MeOH), F 75,5°; picrate $C_{18}H_{15}O_8SN_3$, paillettes orangées (a-a), F 71,5°; TNF $C_{25}H_{17}O_8SN_3$, paillettes rouge brique (a-a) F 117°.

(X *a*) $C_{13}H_{12}OS$, $É_{3,6}$ 156°; aiguilles incolores (a), F 80°; TNF $C_{26}H_{17}O_8SN_3$, aiguilles rouges (a-a), F 128,5°. Dérivé tétrahydro-1.2.4.5 correspondant $C_{13}H_{14}OS$, $É_{4,5}$ 185°, $n_D^{20°}$ 1,606 3, huile jaune pâle.

(IX *b*) $C_{13}H_{12}OS$, $É_{1,9}$ 180°, paillettes incolores (MeOH), F 62°; picrate $C_{19}H_{15}O_8SN_3$, aiguilles grenat (a-a), F 117°; TNF $C_{26}H_{17}O_8SN_3$, paillettes brun rouge (a-a), F 148°.

(X *b*) $C_{14}H_{14}OS$, $É_{1,5}$ 165°, paillettes incolores (MeOH), F 69°; picrate $C_{20}H_{17}O_8SN_3$, aiguilles grenat (a-a), F 113°; TNF $C_{27}H_{19}O_8SN_3$, paillettes grenat (a-a), F 118°.

(XI) $C_{13}H_{12}OS$, $É_3$ 162°, paillettes incolores (MeOH), F 80°,5. Dérivés tétrahydro-1.2.5.6 3 H correspondant $C_{13}H_{14}OS$, $É_{2,5}$ 164°, paillettes incolores (MeOH), F 53°,5.

(*) Séance du 28 avril 1975.

(1) P. Cagniant et L. Perrin, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1196.

(2) G. G. Urquart, J. W. Gates, Jr et R. Connor, *Organic Syntheses*, 21, 1941, p. 36.

(3) P. Cagniant et G. Kirsch, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 406.

(4) P. Cagniant et G. Kirsch (à paraître au *Bull. Soc. chim. Fr.*).

(5) Abréviations utilisées : benzène-éther de pétrole : b-ep; alcool : a; alcool absolu : a-a; alcool-benzène : a-b; dinitro-2.4 phénylhydrazone : DNPh; complexe avec la trinitro-2.4.7 fluorène : TNF.

Université de Metz,
Laboratoire de Synthèse
et d'Étude de la Réactivité des Hétérocycles,
Ile du Saulcy,
57000 *Metz.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *L'acide hydroxy-5 physodique : nouvelle depsidone de lichens du genre* Hypogymnia. Note (*) de MM. **Paul Hebrard, Bernard Bodo**, Mme **Lucie Molho** et M. **Darius Molho**, présentée par M. Roger Heim.

Plusieurs lichens du genre *Hypogymnia* renferment une nouvelle depsidone, apparentée à l'acide physodique **1** : l'acide hydroxy-5 physodique **2**. La position de l'hydroxyle en 5 a été mise en évidence par des données spectroscopiques et chimiques (déshydratation en composé benzofurannique).

En examinant les constituants chimiques de lichens du genre *Hypogymnia*, nous avons isolé de plusieurs espèces, et de façon simultanée, l'acide physodique **1** ([1]) et une nouvelle depsidone pour laquelle nous avons proposé la structure **2** ([2]).

1 **2**

Deux publications récentes tentent d'élucider la structure de ce composé et aboutissent à des formulations différentes : **3** ([3]) et **4** ([4]).

3 **4**

Il s'agit bien de la même substance dans les trois cas, puisque nous avons isolé nos échantillons des mêmes lichens que Solberg [*H. physodes* L. (Nyl.)] et que Hirayana [*H. enteromorpha* Ach. (Nyl.)] et qu'ils présentent les mêmes caractéristiques physiques (spectres infrarouges; test au perchlorure de fer positif bleu, caractéristique de deux hydroxyles phénoliques en *ortho*). La présence de cette substance indéterminée avait été signalée auparavant dans plusieurs *Hypogymnia* par Nuno ([5]). Ces considérations nous conduisent à développer nos arguments de façon plus approfondie.

L'acide hydroxy-5 physodique **2**, $C_{26}H_{30}O_9$, (m/e = 486, M^+), F : 198°C (*analyse* : trouvé % : C 64,36; H 6,24; calculé % : C 64,18; H 6,29) est obtenu par chromatographie sur colonne de gel de silice d'un extrait acétonique d'*Hypogymnia physodes* (Rdt : 1,5 %).

Son spectre infrarouge (KBr) (ν = 3 550, 3 180, 1 695 et 1 660 cm^{-1}) est très proche de celui de l'acide physodique **1**, isolé du même lichen, à l'exception de la bande hydroxyle à 3 550 cm^{-1}. Les formules brutes de **1** ($C_{26}H_{30}O_8$, *m/e* = 470, M^+) et de **2** ne différant que par un atome d'oxygène, nous en concluons que **2** est un dérivé hydroxylé de **1**. La comparaison des spectres de RMN de ces deux composés permet de fixer cet hydroxyle supplémentaire sur le noyau A de **2**. En effet, les deux protons aromatiques de **2** ne sont pas couplés.

$\delta.10^{-6}$ (DMSO, TMS)	H_5	H_3	$H_{3'}$	α CH_2	α' CH_2	γ CH_2	CH_2 (12 H)	CH_3 (6 H)
1............	6,73 d et 6,65 d J = 2,1 Hz		6,55 s	3,98 s	3,21 t J = 7 Hz	2,50 *t* J = 7 Hz	1,38 m	0,93 m
2............	–	6,66 s	6,63 s	3,88 s	3,05 t J = 7 Hz	2,48 t J = 7 Hz	1,36 m	0,93 m

Deux structures sont alors possibles pour l'acide hydroxy-physodique selon que cet hydroxyle sera lié à la position 5 : **2** ou à la position 3 : **4**. (La structure **3** est rejetée parce qu'elle n'est pas explicable biogénétiquement, qu'elle ne rend pas compte du perchlorure bleu et que l'ion considéré comme ion moléculaire M^+ en spectrométrie de masse est, en fait, un ion fragment : $M^+ - 44$, formé par perte de CO_2).

Hirayana préconise la structure **4** car il observe un effet Overhauser nucléaire du méthylène α sur le proton du noyau A et situe donc ce proton en 5 ([4]).

En revanche, l'examen des fragmentations en spectrométrie de masse contredit ce résultat et permet de sélectionner la structure **2**. On observe, dans le spectre de masse de l'acide hydroxy-physodique, trois séries de fragments :

– La première, qui concerne le noyau B, se retrouve intégralement dans le spectre de l'acide physodique **1** [*m/e* = 180 ($C_{11}H_{16}O_2$) 26 %; 138 ($C_8H_{10}O_2$) 11 %; 124 ($C_7H_8O_2$) 86 %];

– La seconde, qui concerne le noyau A, ou l'ensemble de la molécule, est décalée de +16 unités de masse dans le spectre de **2** par rapport au spectre de **1** [*m/e* 486 (M^+) 2 %; 442 ($M^+ - CO_2$) 43 %; 264 ($C_{14}H_{16}O_5$) 100 %; 208 ($C_{10}H_8O_5$) 14 %; 166 ($C_8H_6O_4$) 17 %);

– Mais il existe dans le spectre de **2** des fragments qui n'existent pas dans celui de **1**, impliquant la perte d'une molécule d'eau. Ces fragmentations ne peuvent être expliquées qu'en admettant que l'hydroxyle supplémentaire est en 5 et donne lieu à la formation d'ions de type benzofuranne.

2 ⟶ [structure] ⟶ [structure]

m/e = 468 (1,5 %) *m/e* = 424 (7 %)

Nous avons tenté d'obtenir ce dernier composé benzofurannique chimiquement. L'acide hydroxy-5 physodique **2**, chauffé pendant 3 h dans l'acide formique à reflux, fournit le benzofuranne attendu **5** *a* par déshydratation et décarboxylation. Solide incolore. F = 208°C ($CHCl_3$). *Analyse* : trouvé % : C 70,97; H 6,83; calculé % : C 70,74; H 6,65. Masse : m/e = 424 M^+ 100 %; 395 ($M^+ - CHO$) 5 %. RMN (CD_3COCD_3, TMS) : $\delta.10^{-6}$ = 6,50 (s, 1 H) : H-3; 6,36 (d, 1 H) J = 2 Hz et 6,22 (d, 1 H) J = 2 Hz : H-3′ et H-5′; 6,10 (s, 1 H) : H α; 2,71 (t, 2 H) J = 7 Hz : CH_2 γ; 2,40 (t, 2 H) J = 7 Hz : CH_2 α′.

Traité dans les mêmes conditions l'acide physodique **1** conduit, comme l'a décrit Asahina ([6]), à la physodone **6** *a* par isomérisation de la depsidone en isocoumarine et décarboxylation comme dans le cas précédent, mais sans perte d'une molécule d'eau. **6** *a* : F = 198°C, masse m/e = 426 M^+, $C_{25}H_{30}O_6$.

5 *a* : R = H
5 *b* : R = CH_3

6 *a* : R = H, X = H
6 *b* : R = CH_3, X = H
6 *c* : R = H, X = OH
6 *d* : R = CH_3, X = OCH_3

Le composé **5** *a* est converti en son éther diméthylique **5** *b* par le diazométhane, ce qui confirme la structure benzofurannique : en effet, si ce produit avait eu la structure physodone **6** *c*, on aurait obtenu un éther tétraméthylique **6** *d*. **5** *b* : F = 133°C, masse m/e = 452 M^+, $C_{27}H_{32}O_6$. *Analyse* : trouvé % : C 71,43; H 7,03; calculé % : C 71,66; H 7,13. RMN ($CDCl_3$, TMS) : $\delta.10^{-6}$ = 6,38 (s, 3 H) : H arom.; 6,00 (s, 1 H) : OCH_3; 3,75 (s, 3 H) : OCH_3; 2,78 (t, 2 H) J = 7 Hz : CH_2 γ; 2,47 (t, 2 H) J = 7 Hz : CH_2 α′.

La physodone **6** *a* conduit bien, elle, à un éther triméthylique **6** *b*, F = 70°C, masse m/e = 468 M^+, $C_{28}H_{36}O_6$.

Les fragmentations essentielles en spectrométrie de masse du composé **5** *a* et de son éther **5** *b* sont explicitées dans le schéma suivant, et sont caractéristiques des benzofurannes.

m/e = 395 (5 %) — **5** *a* (R = H) m/e = 424 (100 %) — m/e = 368 (12 %)
m/e = 409 (6 %) — **5** *b* (R = CH_3) m/e = 452 (100 %) — m/e = 396 (8 %)

L'ensemble de ces résultats montre que la nouvelle depsidone étudiée dérive de l'acide physodique par hydroxylation de la position 5. Nous ne l'avons encore jamais rencontrée

indépendamment de l'acide physodique sur près de quarante espèces d'*Hypogymnia* (famille des Parméliacées) étudiées.

Le seul autre produit d'oxydation sur une position équivalente, connu jusqu'ici dans le domaine des depsides, est l'acide hyascique, composé de monohydroxylation d'un tridepside : l'acide gyrophorique.

Les spectres de RMN ont été réalisés par M. D. Davoust et ceux de masse par M. J. Rivière.

(*) Séance du 26 mai 1975.

(1) C. F. Culberson, *Chemical and Botanical Guide to Lichen Products*, The University of North Carolina Press, Chapel Hill, 1969.

(2) D. Molho, P. Hebrard, B. Bodo et L. Molho, Communication présentée au 12e *Congrès international de Botanique*, Léningrad, 3-10 juillet 1975.

(3) Y. Solberg, *Z. Naturforschg*, 29 *c*, 1974, p. 364.

(4) T. Hirayana, F. Fujikawa, I. Yosioka et I. Kitagawa, *Chem. pharm. Bull.*, (Tokyo), 22, 1974, p. 1678.

(5) M. Nuno, *J. Japan Bot.*, 39, 1964, p. 97.

(6) Y. Asahina et S. Shibata. *Chemistry of Lichen Substances*, Japan Soc. for the Promotion of Science Tokyo, 1954.

Laboratoire de Chimie
du Muséum national d'Histoire naturelle,
63, *rue Buffon*,
75005 *Paris*.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Hétérocycles sulfurés et azotés par cycloadditions successives sur des enchaînements énaminothiocétoniques et thiocétoformamidiniques.* Note (*) de M. **Jean-Paul Pradère**, présentée par M. Henri Normant.

La synthèse d'enchaînements énaminothiocétoniques et thiocétoformamidiniques suivie de cycloadditions-1.4 conduit à des thiazoles, des 6 H-thiazines-1.3 et des 6 H-thiazines-1.3 ones (thiones)-6 substitués en 2 par des groupements 2 H-thiopyrannyl-3.

Les enchaînements énaminothiocétoniques —CS—CH=CH—N< et thiocétoformamidiniques —CS—N=CH—N< ont été utilisés intensivement au laboratoire pour édifier des hétérocycles sulfurés et sulfurés-azotés à cinq et six chaînons. Sur un premier hétérocycle bâti à partir d'un tel enchaînement, on peut envisager de greffer un second enchaînement conduisant à un nouvel hétérocycle substituant le premier. L'utilisation répétée du même motif ou de l'alternance des motifs offre de nombreuses possibilités à la synthèse : nous traitons ici d'exemples où les deux motifs sont employés successivement.

1. Greffe du motif thiocétoformamidinique. — Par cycloaddition-1.4, le motif énaminothiocétonique est condensé sur l'acrylonitrile conduisant au cyano-3 *p*-méthoxyphényl-6 2H-thiopyranne (I) ([1]). La fonction nitrile additionne ensuite l'hydrogène sulfuré en milieu alcalin et fournit le *p*-méthoxyphényl-6 2 H-thiopyrannethiocarboxamide-3 (II). Un dérivé caractéristique : le perchlorate de *p*-méthoxyphényl-2 thiopyryliumcarboxamide-5 (III) a été obtenu à partir de (II). Le motif thiocétoformamidinique porté par (IV) résulte ensuite de la condensation du diéthylacétal du diméthylformamide sur le groupement thioamide selon Weidinger et Eilingsfeld ([2]) :

CN; H_2S; $CSNH_2$; Ar; S; 2; 4; 5

(I) (II)

$CSNH_2$; $(C_6H_5)_3C^+ClO_4^-$; (II); $(C_2H_5O)_2CHN(CH_3)_2$; R_3; 3; 4; 5; 6; 2; ClO_4^-; Ar; S

(III) (IV)

$Ar = p\text{-}CH_3OC_6H_4$

$R_3 = CS\text{-}N{=}CH\text{-}N(CH_3)_2$

p-méthoxyphényl-6 2H-*thiopyrannethiocarboxamide*-3 (II). — On fait barboter l'hydrogène sulfuré, pendant 2 h et avec agitation magnétique, dans une solution contenant 0,008 mole de (I), 40 cm³ de triéthylamine et 80 cm³ de pyridine. Après distillation des solvants basiques, on cristallise le résidu dans un mélange éthanol-benzène, F 180-183°C; Rdt 66 %.

Analyse : $C_{13}H_{13}NOS_2$, calculé %, C 59,28; H 4,97; S 24,35; trouvé %, C 59,53; H 4,96; S 24,42.

Spectre de RMN (DMSO deutérié) : δ_2 : $3,98.10^{-6}$ (singulet); δ_4 : $7,05.10^{-6}$ (doublet); δ_5 : $6,71.10^{-6}$ (doublet), $J_{4-5} = 6,6$ Hz; δ_{NH_2} : $9,11.10^{-6}$.

*Perchlorate de p-méthoxyphényl-*2 *thiopyryliumthiocarboxamide*-5 (III). — (II) est traité par le perchlorate de triphénylméthyle (3) dans l'acétonitrile. On isole, après précipitation lente par l'éther sulfurique et cristallisation dans l'acide acétique, le sel de thiopyrylium (III), F 193-195°C.

Analyse : $C_{13}H_{12}ClNO_5S_2$, calculé %, C 43,15; H 3,34; S 17,72; trouvé %, C 43,09; H 3,39; S 17,45.

Spectre de RMN : (DMSO deutérié) : δ_6 : $10,28.10^{-6}$ (singulet); $\delta_4 = \delta_5 = 9,07.10^{-6}$ (singulet).

N, N-*diméthyl* N'-(*p-méthoxyphényl*-6 *thiopyrannyl*-3 *carbothioyl*) *formamidine* (IV). — Le thioamide (II) réagit mole à mole avec le diéthylacétal du diméthylformamide sans solvant. On chauffe environ 5 mn au bain-marie bouillant pour achever la réaction. Le résidu est repris par du benzène et chromatographié sur gel de silice (éluant : benzène). (IV) est finalement cristallisé dans un mélange d'éthanol et de benzène, F 138-140°C; Rdt 75 %.

Analyse : $C_{16}H_{18}N_2OS_2$, calculé %, C 60,34; H 5,69; S 20,14; trouvé %, C 60,39; H 5,92; S 19,99.

Spectre de RMN : ($CDCl_3$) : δ_2 : $4,23.10^{-6}$ (singulet): δ_4 : $7,81.10^{-6}$ (doublet); δ_5 : $6,71.10^{-6}$ (doublet), $J_{4-5} = 6,9$ Hz; Pour R_3 = CSNCHN $(CH_3)_2$: $\delta_{CH} = 8,61.10^{-6}$ (singulet); $\delta_{CH_3} = 3,15.10^{-6}$ et $3,18.10^{-6}$ (2 singulets).

2. Cyclisation en thiazole. — Le composé (IV) réagit avec le bromure de *p*-bromophénacyle et conduit, après une nouvelle réaction de cycloaddition-1.4 suivie de l'élimination de l'amine, au thiazole acylé (V) :

(IV) $\xrightarrow{Ar'COCH_2Br}$ [structure (V) : N, S, COAr', Ar, S]

(V)

Ar = p — $CH_3OC_6H_4$

p-bromobenzoyl-5 (*p-méthoxyphényl*-6 2H-*thiopyrannyl*-3)-2*thiazole* (V). — A une solution benzénique (40 cm^3) contenant 0,003 mole de N'-thiopyrranoylformamidine (IV) et la même quantité de bromure de *p*-bromophénacyle, on ajoute un excès de triéthylamine. Après agitation magnétique, à température ambiante, pendant 6 h le bromhydrate de triéthylamine formé est éliminé et le filtrat évaporé. On chromatographie sur alumine neutre désactivée par 5 % d'eau (éluant : benzène). On cristallise le thiazole dans un mélange benzène-éthanol, F 223-225°C; Rdt 27 %.

Analyse : $C_{22}H_{16}BrNO_2S_2$, calculé %, C 56,13; H 3,43; S 13,63; trouvé %, C 56,17; H 3,39; S 13,84.

Spectre infrarouge : ν_{CO} (KBr) = 1 613 cm^{-1}.

3. CYCLISATION EN 6 H-THIAZINE-1.3 SUBSTITUÉE EN POSITION 5 ET EN 6 H-THIAZINE-1.3 ONE-6. — Le composé (IV) réagit avec la méthylvinylcétone et conduit après une nouvelle réaction de cycloaddition-1.4 suivie de l'élimination de l'amine à la 6 H-thiazine-1.3 substituée en position 5 (VI). On note que l'action de l'acrylique sur le motif thiocétoformamidinique est plus lente que sur le motif énaminothiocétonique et nécessite l'emploi de l'acrylique sans solvant.

(IV) CH_2=CH–$COCH_3$ → (VI)

Ar=p-$CH_3OC_6H_4$

CH_2=CO → (VII) P_4S_{10} → (VIII)

En opposant le cétène au composé (IV) on observe aussi une réaction de cycloaddition-1.4 qui conduit, après élimination du groupement aminé, au composé (VII). On convertit aisément ce composé par l'intermédiaire du pentasulfure de phosphore en (*p*-méthoxyphényl-6 2H-thiopyrannyl-3)-2 6H-thiazine-1.3 thione-6 (VIII).

(*p-méthoxyphényl*-6 2H-*thiopyrannyl*-3)-2 *acétyl*-5 6H-*thiazine*-1.3 (VI). — La méthylvinylcétone réagit mole à mole avec le composé (IV) sans solvant en chauffant la solution à reflux de l'acrylique. Après chromatographie sur gel de silice (éluant : benzène), on cristallise le composé (VI) dans un mélange éther de pétrole-benzène, F 200-202°C; Rdt 10 %.

Analyse : $C_{18}H_{17}NO_2S_2$, calculé %, C 62,94; H 4,99; S 18,67; trouvé %, C 60,51; H 4,95; S 18,59.

Spectre de RMN : ($CDCl_3$) : les protons du cycle thiopyrannique sont indexés 2′, 4′ et 5′ et ceux du cycle thiazinique 4, 5 et 6 : $\delta_{2'} = 4,01.10^{-6}$ (singulet); $\delta_{4'} = 7,27.10^{-6}$ (doublet); $\delta_{5'} = 6,70.10^{-6}$ (doublet), $J_{4'-5'} = 7$ Hz; $\delta_6 = 3,59.10^{-6}$ (singulet); $\delta_4 = 8,01.10^{-6}$ (singulet).

(*p-méthoxyphényl*-6 2H-*thiopyrannyl*-3)-2 6H-*thiazine*-1.3 *one*-6 (VII). — Le cétène, produit suivant les indications de la littérature [4] en faisant passer des vapeurs d'acétone sur un fil chauffé au rouge, barbote dans une solution de 0,01 mole du composé (IV) dans 100 cm³ d'acétone. La coloration rouge initiale disparaît après environ 3 h. Après évaporation du solvant, on chromatographie la solution benzénique du résidu sur alumine neutre désactivée par 5 % d'eau (éluant : benzène). On purifie la thiazinone attendue par cristallisation dans l'éthanol, F 173-175°C; Rdt 74 %.

Analyse : $C_{16}H_{13}NO_2S_2$, calculé %, C 60,92; H 4,15; S 20,33; trouvé %, C 60,97; H 4,08; S 20,23.

Spectre infrarouge : ν_{CO} (KBr) = 1 666 cm^{-1}.

Spectre de RMN : ($CDCl_3$) : On se réfère à l'indexation précédente $\delta_{2'} = 4,10.10^{-6}$ (singulet); $\delta_{4'} = 7,15.10^{-6}$ (doublet); $\delta_{5'} = 6,69.10^{-6}$ (doublet), $J_{4'-5'} = 7$ Hz; $\delta_4 = 8,12.10^{-6}$ (doublet); $\delta_5 = 6,05.10^{-6}$ (doublet), $J_{4-5} = 8$ Hz.

(*p-méthoxyphényl*-6 2H-*thiopyrannyl*-3)-2 6H-*thiazine*-1.3 *thione*-6 (VIII). — On chauffe pendant 4 h à reflux 0,002 mole du composé (VI) et 0,8 g de pentasulfure de phosphore dans 40 cm^3 de benzène. Après filtration à chaud et évaporation du solvant, on chromatographie le résidu comme ci-dessus puis on cristallise dans l'éthanol, F 168-169°C; Rdt 35 %.

Analyse : $C_{16}H_{13}NOS_3$, calculé %, C 57,97; H 3,95; S 29,02; trouvé %, C 58,44; H 4,01; S 28,09.

Spectre de RMN : ($CDCl_3$) : On se réfère à l'indexation précédente, $\delta_{2'} = 3,96.10^{-6}$ (singulet); $\delta_{4'} = 7,14.10^{-6}$ (doublet); $\delta_{5'} = 6,69.10^{-6}$ (doublet), $J_{4'-5'} = 7$ Hz; $\delta_4 = 7,80.10^{-6}$ (doublet); $\delta_5 = 6,81.10^{-6}$ (doublet), $J_{4-5} = 7,4$ Hz.

(*) Séance du 12 mai 1975.

(1) J.-P. Pradère, *Thèse de Doctorat d'État*, Nantes, 1974.
(2) H. Weidinger et H. Eilingsfeld, Belg. Patent 629972 (1963); German Patent Application (DOS 23.3.1962 (to Badische Anilin und Soda Fabrik A G).
(3) I. Degani, R. Fochi et C. Vincenzi, *Gazz. chim. ital.*, 94, 1964, p. 203.
(4) A. Vogel, *Pratical Organic Chemistry*, 3e éd., Longmans, 1962. p, 372.

Laboratoire de Chimie organique II,
U. E. R. de Chimie,
38, *boulevard Michelet,*
44037 *Nantes Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses à partir de la cyano-2 cyclopentanone. Préparation d'énamino-esters; application à la synthèse d'α amino-alcools.* Note (*) de MM. **Maurice Lamant** et **Alain Guignard**, présentée par M. Henri Normant.

Le dérivé sodé de la cyano-2 cyclopentane (CCP) se condense facilement avec le chlorhydrate d'amino-ester issu d'un acide aminé. L'énamino-ester obtenu est ensuite transformé en énamino-alcool par réaction de Grignard; par hydrolyse au moyen d'acide dilué, il est possible de libérer la fonction amine, et d'isoler en milieu basique un α amino-alcool primaire-tertiaire.

Les α amino-alcools peuvent se préparer par des méthodes diverses décrites dans la littérature [(1) à (7)].

L'un de nous (8) a préparé des énamino-esters à partir de la cyano-2 cyclopentanone (CCP) et des chlorhydrates d'α amino-esters issus d'acides aminés, dans le but de déterminer leur temps de rétention en chromatographie de CPV, et d'identifier ensuite les acides aminés présents dans certaines protéines.

Devant les résultats obtenus, nous avons envisagé d'utiliser la cyano-2 cyclopentanone (CCP) pour bloquer la fonction amine d'un amino-ester et accéder ensuite à des alcools α aminés dont la fonction amine est primaire et la fonction alcool tertiaire.

La méthode fait alors appel aux réactions suivantes : blocage de la fonction amine de l'ester éthylique d'un acide α aminé au moyen de la CCP et obtention d'un énamino-ester; passage de l'énamino-ester à l'énamino-alcool par action des réactifs de Grignard; déblocage de la fonction amine par hydrolyse de l'énamino-alcool en milieu acide.

1° *a.* Les chlorhydrates d'amino-esters (II *b*) des acides aminés (II *a*) sont préparés en faisant barboter un courant d'acide chlorhydrique sec dans une solution, ou suspension, de l'amino-acide dans l'éthanol absolu; on opère selon la méthode décrite dans la littérature (9) :

$$\underset{\text{II}\,a}{H_2N-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}-COOH} + EtOH + HCl \rightarrow \underset{\text{II}\,b}{Cl^-, \overset{+}{H_3N}-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}-COOEt} + H_2O$$

Nous avons ainsi préparé les chlorhydrates d'amino-esters des amino-acides suivants : glycine, (D, L) alanine, (L) phénylalanine, (D, L) méthionine, (D, L) valine, (L) leucine, acide (L) glutamique.

Les rendements varient de 80 à 90 %.

b. La cyano-2 cyclopentanone (I *a*) conduit à un énolate (I *b*) particulièrement stable (10) :

CN / =O + EtO^-Na^+ ⟶ CN / —ONa + EtOH

(I_a) (I_b)

c. En mélangeant des quantités équimolaires d'énolate (I *b*) et de chlorhydrate (II *b*) dissous dans la quantité minimale d'eau distillée, et à condition d'opérer en milieu neutre ou faiblement acide, il y a formation d'énamino-esters qui se séparent instantanément de la phase aqueuse. Certains sont cristallisés, mais la plupart sont des liquides visqueux, généralement purifiables par distillation. Les rendements sont bons et varient de 60 à 90 %.

$$\text{(I}_b\text{)} + Cl^-, H_3\overset{+}{N}-CH(R)-COOEt\ \text{(II}_b\text{)} \longrightarrow -NH-CH(R)-C(=O)-OEt\ \text{(III)} + H_2O + Na^+, Cl^-$$

Ces énamino-esters sont identifiables en spectroscopie infrarouge où sont repérées les bandes caractéristiques : ν_{N-H} (3 300-3 400 cm^{-1}), $\nu_{C\equiv N}$ conjugué (2 160-2 180 cm^{-1}), $\nu_{C=O}$ ester (1 720-1 740 cm^{-1}), $\nu_{C=C}$ (1 600-1 620 cm^{-1}).

Le tableau I donne les constantes de quelques énamino-esters obtenus.

TABLEAU I

R	F (°)	É (°C/mm Hg)	n_D^{20}	Rdt (%)	ν_{NH}	ν_{CN}	$\nu_{C=O}$	$\nu_{C=C}$
H	52	–	–	88	3 350	2 180	1 725	1 615
CH_3	34	–	–	80	3 345	2 180	1 740	1 620
$(CH_3)_2CH$	–	168/5	1,5040	56	3 355	2 180	1 740	1 620
$(CH_3CH_2)(CH_3)CH$	–	180/4	1,4990	60	3 355	2 180	1 740	1 620
$C_2H_5-O-C(=O)-CH_2CH_2$	–	207/3	1,5035	66	3 340	2 180	1 730	1 610
$(CH_3)_2CHCH_3$	79	–	–	84	3 350	2 180	1 740	1 620

2° Des énamino-esters (III), on passe aux énamino-alcools (IV) par synthèse magnésienne (3 moles) dans l'éther ou le THF.

$$\text{(III)}\ -NH-CH(R)-C(=O)-OEt + R'MgX \longrightarrow -N(MgX)-CH(R)-C(=O)-OEt \xrightarrow{2R'MgX} -N(MgX)-CH(R)-C(R')(R')-OMgX \xrightarrow{H_2O} -NH-CH(R)-C(R')(R')-OH\ \text{(IV)}$$

Les rendements sont en général excellents, mais peuvent être nettement abaissés par suite de l'insolubilité de la combinaison magnésienne, surtout sensible quand le groupement R est lourd; l'agitation devient alors très difficile, et la réaction demeure incomplète. Dans ce cas, le spectre infrarouge présente une faible bande d'absorption à 1 700-1 720 cm^{-1} correspondant à la partie d'ester non transformé.

Les bandes d'absorption propres aux énamino-alcools se situent à 3 300-3 400 cm^{-1} (ν_{N-H} et ν_{O-H}) et 1 600-1 610 cm^{-1} ($\nu_{C=C}$).

Les énamino-alcools (IV) ont été préparés à partir des énamino-esters (III) et des dérivés organo-magnésiens des bromures d'éthyle et *n*-butyle, et du bromobenzène. Quelques-uns sont isolés à l'état cristallisé, mais le plus souvent ils se présentent sous forme de liquides très visqueux, et leur masse molaire élevée ne permet pas de les purifier par distillation; ils sont employés à l'état brut dans la suite des réactions.

3° Les énamino-alcools (IV) ont enfin été soumis à l'action prolongée d'une solution d'acide chlorhydrique 1,25 N, à froid ou à chaud selon le cas; l'énamino-alcool se dissout dans le milieu, et se transforme en chlorhydrate d'amino-alcool, tandis que la cyano-2 cyclopentanone se sépare. Après extraction de la cétone à l'éther, on libère l'amino-alcool (V) par passage en milieu basique au moyen de soude concentrée; l'addition de carbonate de potassium est parfois nécessaire pour favoriser le relargage, car l'α amino-alcool est partiellement soluble dans l'eau.

TABLEAU II

α amino alcools obtenus (V)

R	R′	F (°)	É (°C/mm Hg)	n_D^{20}	Rdt (%)
H	Et	–	66/8	1,4580	30
	Bu	39	132/17	–	33
	Ph	112	–	–	71
CH_3	Bu	–	128/15	1,4576	10
	Ph	100	–	–	47
$C_6H_5CH_2$	Et	–	141/4	1,5210	40
	Bu	–	170/4	1,5072	20
	Ph	127	–	–	50
$(CH_3)_2CH$	Et	–	83/10	1,4578	32
	Bu		125/6	1,4580	40
	Ph	75	–	–	43
$(CH_3)_2CHCH_2$	Et	–	98/5	1,4540	58
	Bu	–	147/13	1,4520	14
	Ph	120	–	–	52
$CH_3SCH_2CH_2$	Et	–	156/15	1,5028	68
	Ph	100	–	–	30
R′R′C(OH)–CH_2CH_2	Et	–	190/5	1,5172	16
	Ph	125			7

Les rendements calculés par rapport à l'énamino-ester initial sont très variables. Les α amino-alcools ont été identifiés par spectroscopie infrarouge et leur pureté a été contrôlée par analyse élémentaire et chromatographie en phase vapeur (*voir* tableau II).

$$\text{(IV)}:\ \text{C}_5\text{H}_6(\text{CN})\text{—NH—CH(R)—C(R')(R')OH} \xrightarrow{H_3O^+} \text{C}_5\text{H}_7(\text{CO})\text{=O} + H_3\overset{+}{N}\text{—CH(R)—C(R')(R')OH} \xrightarrow{OH^-} H_2N\text{—CH(R)—C(R')(R')OH}\ \text{(V)}$$

Les spectres infrarouge et les chromatogrammes ont été enregistrés au laboratoire de Chimie de la Faculté des Sciences de Tours (laboratoire Pr. Pierre Belin) respectivement sur « Infracord 237 Perkin Elmer » et « Girdel 3000 ».

Les analyses élémentaires, effectuées au Laboratoire d'analyse et microanalyse du C. N. R. S. à Thiais, sont en accord avec les structures proposées.

En conclusion, après blocage de leur fonction amine par la cyano-2 cyclopentanone, les amino-esters sont facilement transformés en α amino-alcools par synthèse magnésienne.

(*) Séance du 21 mai 1975.

(1) S. Gabriel, *Chem. Ber.*, 49, 1916, p. 2121.
(2) A. Michael et G. H. Carlson, *J. Org. Chem.*, 5, 1940, p. 1-23.
(3) S. Kanao et S. Shinosuka, *J. Pharm. Soc. Japan*, 50, 1930, p. 148-152.
(4) K. Johnson et E. F. Degering, *J. Org. Chem.*, 8, 1943, p. 7-9.
(5) C. Niemann, A. A. Benson et J. F. Mead, *J. Org. Chem.*, 8, 1943, p. 397-401.
(6) W. C. Gakenheimer et W. H. Hartung, *J. Org. Chem.*, 9, 1944, p. 85-88.
(7) Hideo Seki et coll., *Chem. Pharm. Pull.*, 13 (8), 1965, p. 995-1000.
(8) M. Lamant, Travaux non publiés.
(9) J. F. Greenstein et M. Winitz, *Chemistry of Amino Acids*, p. 926, John Wiley and Sons, Editors.
(10) O. Riobé, M. Lamant et G. Le Guillanton, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 1954-1957.

M. L. :
Équipe de Recherche, C. N. R. S. n° 14,
Laboratoire de Synthèse organique,
Université catholique de l'Ouest,
B. P. n° 858,
49005 *Angers Cedex;*

A. G. :
Laboratoire d'Énergétique chimique
et électrochimique,
Faculté des Sciences,
Parc Grandmont,
37200 *Tours.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse et configuration de ferrocénophanes disubstitués.* Note (*) de MM. **Pierre Dodey** et **Bernard Gautheron**, présentée par M. Henri Normant.

Nous donnons la synthèse d'une série de dérivés ferrocéniques hétéropontés disubstitués en position α et γ. La seule connaissance de la configuration relative des composés **7** et **8** (déterminée par analyse RMN et par l'intermédiaire de la série active) permet d'attribuer une géométrie définie à tous les composés. L'accès aux dérivés optiquement atifs n'a pu être réalisé que par synthèse asymétrique des alcools **3** et **4** selon Cervinka. Les caractéristiques spectrales (DC et DRO) s'intègrent dans les familles de courbes déjà obtenues.

Dans le but d'élargir les conclusions tirées de précédents travaux sur les ferrocénophanes α, γ-disubstitués [(1), (2)], nous donnons dans cette Note les résultats que nous avons obtenus en série méthylée.

La cétone **2** résultant de la cyclisation de l'acide **1** avait déjà été préparée (3). L'action de $AlLiH_4$ et CH_3MgBr sur la cétone **2** à température ordinaire conduit respectivement à deux couples d'alcools diastéréoisomères. La réaction est fortement diastéréogène et l'un des alcools est très nettement majoritaire : respectivement **3** et **5**. La littérature ne mentionne que ces deux formes prépondérantes sans d'ailleurs en préciser leur configuration relative (4).

Puisque l'on sait que le traitement d'un alcool par l'hydrure complexe $AlLiH_4+AlCl_3$ (mélange stœchiométrique) opère avec rétention de configuration (1), on détermine la configuration relative des alcools **5** et **6** par l'intermédiaire de celle des dérivés **7** et **8**, elle-même précisée par analyse RMN : les protons méthyléniques du pont triméthylène sont équivalents dans **8** et diastéréotopes dans **7**; cependant, l'interprétation des spectres est assez laborieuse et nécessite une confirmation qui sera apportée par une étude en série optiquement active.

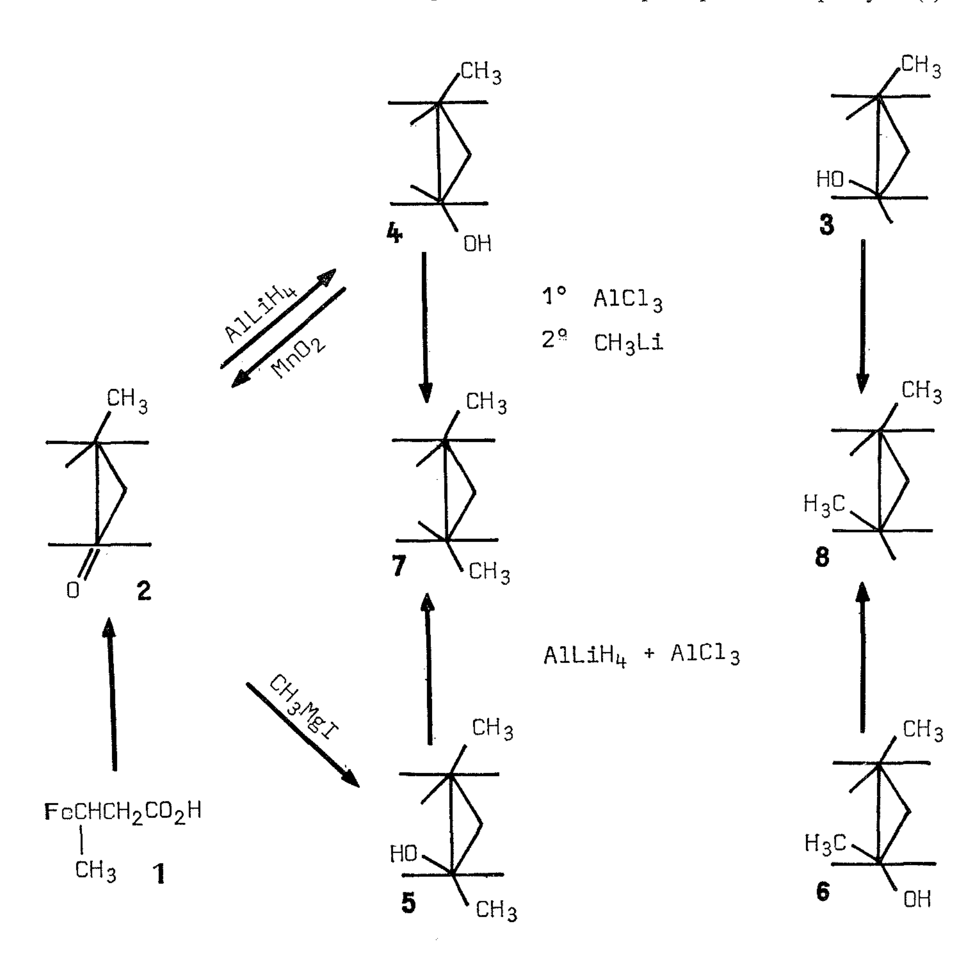
On isole les alcools (*α-méthyl α-hydroxy γ-méthyltriméthylène*)-1.1′ *ferrocène* (syn) **5**, ($C_{15}H_{18}OFe$), F = 122°C (hexane), 97 % du mélange; et (*α-méthyl α-hydroxy γ-méthyltriméthylène*)-1.1′ *ferrocène* (anti) **6**, ($C_{15}H_{18}OFe$), F = 126°C (hexane), 3 %; puis leur dérivé de réduction : (α, *γ-diméthyltriméthylène*)-1.1′ *ferrocène* (syn) **7**, ($C_{15}H_{18}Fe$), F = 96°C (acétonitrile), et (α, *γ-diméthyltriméthylène*)-1.1′ *ferrocène* (anti) **8**, ($C_{15}H_{18}Fe$), F = 79°C (pentane).

L'alcool minoritaire **6** est obtenu en quantité raisonnable par épimérisation de l'alcool majoritaire par action du chlorure d'aluminium (ou mieux de l'acide trifluoroacétique) suivie d'une hydrolyse (4). Ces transformations s'accompagnent toutefois d'une réaction parasite de déshydratation qui opère sur le substituant méthyle et non sur le pont triméthylène.

La géométrie relative des alcools **3** et **4** est déterminée par identification des composés obtenus par action de CH_3Li sur les carboniums correspondants — réaction qui procède avec rétention de configuration (1) —, respectivement aux dérivés **8** et **7** de configuration connue. Les caractéristiques des alcools sont les suivantes : (*α-hydroxy γ-méthyltriméthylène*)-1.1′ *ferrocène* (anti) **3**, ($C_{14}H_{16}OFe$), F = 101°C (hexane), 93 % du mélange réac-

tionnel; (*α-hydroxy γ-méthyltriméthylène*)-1.1′*ferrocène* (syn) **4**, ($C_{14}H_{16}OFe$), F = 130°C (hexane), 7 %. Contrairement à l'alcool **6**, l'alcool secondaire minoritaire **4** ne peut être obtenu par épimérisation de l'alcool majoritaire **3**.

Les transformations réalisées montrent que l'attaque d'un réactif nucléophile sur une cétone ferrocénique hétéropontée γ-méthylée opère très préférentiellement du côté du substituant; la stéréosélectivité est cependant moins marquée qu'en série phénylée ([1]).



Pour lever toute ambiguïté sur la structure des composés **7** et **8** sur laquelle repose la géométrie de tous les dérivés signalés, nous avons réalisé les diverses transformations en série optiquement active. En effet, au départ de l'un des énantiomères de la cétone **2**, la suite des transformations conduit au complexe **7**, méso, donc inactif, alors que **8** présente une activité optique.

Malheureusement, toutes les tentatives de dédoublement de l'acide précurseur **1** ont échoué et le dédoublement de la cétone **2** racémique par la (−) menthylhydrazide est très peu efficace.

Nous avons finalement pu accéder aux formes partiellement actives des composés mentionnés en appliquant la méthode de réduction asymétrique selon Cervinka ([5]) à la cétone **2** racémique.

On récupère ainsi les alcools (+) **3** ($AlLiH_4$, (−) quinine); $(\alpha)_D = +11°$ ([6]) et (−) **3** ($AlLiH_4$, (+) quinidine); $(\alpha)_D = -19°$.

Le traitement de l'alcool (+) **3** par le chlorure d'aluminium puis par CH_3Li libère (+) **8**, $(\alpha)_D = +5{,}2°$. Nous n'avons pas tenté de transformer l'alcool (−) **3** isolé en trop faibles quantités.

Le composé **7** a été obtenu selon la filiation **2** → **5** → **7**. Les deux énantiomères de la cétone **2** sont facilement préparés par oxydation ménagée des carbinols (+) **3** et (−) **3** par le bioxyde de manganèse; on récupère respectivement (+) **2**; $(\alpha)_D = +104°$ et (−) **2**, $(\alpha)_D = -152°$. L'action de l'iodure de méthylmagnésium sur l'énantiomère (+) **2** conduit à (+) **5**, $(\alpha)_D = +4°$ (transformé en **7** inactif) et à (+) **6**, $(\alpha)_D = +8°$.

Il ne nous a pas été possible de déterminer la pureté optique des divers complexes, mais nous avons constaté que les alcools secondaires isolés contenaient un excès énantiomérique suffisamment important pour que la méthode de dédoublement partiel selon Horeau ([7]) donne des résultats significatifs. L'application de cette méthode aux alcools secondaires isolés permet d'atteindre la configuration absolue de tous les dérivés.

En effet, nous avons montré ([2]) que pour les (α-hydroxy γ-phényltriméthylène)-1.1′ ferrocène, le domaine le plus encombré pour l'hydroxyle se situe du côté du squelette ferrocénique. Il est raisonnable, par suite, d'adopter la même distribution dans le cas d'un substituant méthyle moins encombrant qu'un substituant phényle. Ainsi, connaissant la configuration absolue du carbone alcoolique de (+) **3** et la configuration relative des deux centres de chiralité, on en déduit la configuration absolue de la molécule, puis celle des autres dérivés compte tenu des filiations réalisées.

Le tableau ci-dessus représente la géométrie absolue des divers composés isolés, dans la conformation privilégiée retenue à l'issue d'une analyse critique de leurs caractéristiques spectrales infrarouge et RMN et de leur comportement chromatographique, au départ de l'énantiomère dextrogyre de la cétone **2** (R).

Les principales caractéristiques spectrales en dichroïsme circulaire et en dispersion rotatoire sont les suivantes :

— *dichroïsme circulaire* (+) **2** : 5 800 Å, $\Delta\varepsilon = 0$; 5 200, +0,05; 4 800, +0,22 : 4 600, +0,25; 4 200, +0,06; 3 880, 0; 3 530, −0,13; 3 520, −0,08.

L'énantiomère lévogyre présente une courbe symétrique.

— *dispersion rotatoire optique* (+) **2** : 650 nm, $\varphi = +156$; 589, +244; 546, +440; 510, +684; 480, +460; 465, 0; 460, −200. Énantiomère lévogyre : courbe symétrique.

(+) **5**, courbe monotone : 366 nm, $\varphi = +80$; 436, +40; 546, +10; 579, +9,5; 589, +9.

(+) **6** courbe monotone : 366 nm, $\varphi = -10{,}7$; 436, −41,5; 546, +26; 579, +20,8; 589, +20.

Les courbes s'intègrent parfaitement dans les familles déjà obtenues pour des ferrocénophanes portant d'autres substituants.

(*) Séance du 26 mai 1975.

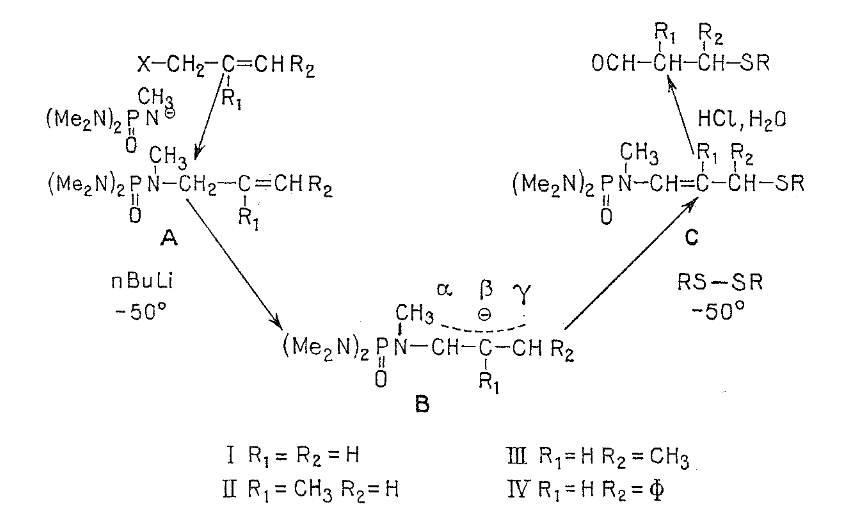
(1) P. Dodey et B. Gautheron, *J. Organomet. Chem.* (sous presse).
(2) P. Dodey et A. Gautheron, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 1113-1115.
(3) J. W. Huffman et R. L. Asbury, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 3941-3943.
(4) M. Hisatome et K. Yamakawa, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 3533-3536.
(5) O. Cervinka et O. Belovsky, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 30, 1965, p. 2487 et 32, 1967, p. 3897.
(6) Les pouvoirs rotatoires sont mesurés à 24°C dans le chloroforme ($C \simeq 3$).
(7) A. Horeau, *Tetrahedron Letters*, 1961, p. 506, 1962, p. 965.

Laboratoire des Organométalliques
et Laboratoire de Polarographie organique,
associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences,
6, *boulevard Gabriel,*
21000 *Dijon.*

CHIMIE ORGANIQUE. – *Carbanions allyliques α-phosphoramides. Nouvelle synthèse d'aldéhydes β-thioéther.* Note (*) de MM. **Philippe Coutrot**, **Michel Dreux** et **Philippe Savignac**, présentée par M. Henri Normant.

L'introduction d'un groupe phosphoramide sur un système allylique conduit après métallation à un carbanion énephosphoramide équivalent du carbanion $^{\ominus}CH_2-CH_2-CHO$. Celui-ci réagit avec les disulfures R-S-S-R pour conduire aux aldéhydes β-thioéthers correspondants.

Généralement les aldéhydes β-thioéther sont obtenus par addition nucléophile de type Michael d'un thiolate sur un aldéhyde α, β éthylénique ([1]). Le carbone β du système agit toujours comme un électrophile et jamais comme un nucléophile. Nous avons trouvé qu'il est possible de renverser la situation par l'introduction du groupe phosphoramide sur un halogénure d'allyle (A), métallation (B), et réaction régiospécifique du carbanion mésomère sur un disulfure RS-SR (C). Le carbone précédemment électrophile devient nucléophile par suite de la formation de l'ène-phosphoramide.



Contrairement à ce que nous avions observé avec les agents alkylants ([2]), la régiospécificité de réaction des disulfures n'est obtenue qu'à condition d'utiliser soit un disulfure relativement encombrant, soit un phosphoramide allylique porteur en γ d'un substituant susceptible de conférer au carbanion correspondant un caractère « mou ».

Nous avons étudié l'action de quatre disulfures sur les carbanions issus des structures I, II, III et IV. La réaction est réalisée à −50°, le disulfure est instantanément et totalement consommé.

MeS–SMe opposé à I, II et III, conduit à un mélange 25/75 de produit d'α et γ alkylation; seul IV conduit à un produit unique en γ.

La régiosélectivité croît ensuite avec l'encombrement du disulfure; elle est forte avec EtS–SEt et très forte avec BuS–SBu et ΦS–SΦ. La RMN du proton ne permet pas de déceler dans ces deux derniers cas de produits d'α alkylation.

TABLEAU

Phosphoramide allylique	Disulfure	Aldéhyde β-thioether	Rdt (%)
I	MeS–SMe	$MeS-(CH_2)_2CHO$	80
I	EtS–SEt	$EtS-(CH_2)_2CHO$	80
I	BuS–SBu	$BuS-(CH_2)_2\ CHO$	93
I	ΦS–SΦ	$\Phi S-(CH_2)_2CHO$	91
II	MeS–SMe	$MeS-CH_2-CH(CH_3)CHO$	78
II	BuS–SBu	$BuSCH_2-CH(CH_3)CHO$	90
II	ΦS–SΦ	$\Phi S-CH_2CH(CH_3)CHO$	90
III	MeS–SMe	$MeS-CH(CH_3)CH_2CHO$	56
III	BuS–SBu	$BuS-CH(CH_3)CH_2CHO$	54
IV	MeS–SMe	$\Phi CH(SCH_3)-CH_2CHO$ 55 $\Phi CH=CHCHO$ 45	72

Ces résultats font apparaître que la régiospécificité de réaction des carbanions allyliques α-phosphoramides n'est pas entièrement gouvernée par les substituants autour de l'atome de phosphore et que des deux carbanions possibles, α et γ, très certainement celui en α est relativement plus mou que celui en γ.

$$(Me_2N)_2P(=O)-N(CH_3)-CH(SMe)-C(R_1)=CHR_2$$

produit α

$$(Me_2N)_2P(=O)-N(CH_3)-CH=C(R_1)-CH(R_2)-SMe$$

produit γ

La présence en γ d'un substituant Φ doit augmenter la mollesse de carbanion correspondant (structure IV); la réaction devient alors régiospécifique. Cette réaction est cependant limitée et il était plus utile d'augmenter l'encombrement autour de l'atome de phosphore afin de réaliser une orientation spécifique en γ pour toutes les structures. L'introduction sur l'azote d'un substituant Et, annule toute α substitution avec MeS–SMe; mais il se fait parallèlement une réaction secondaire que nous n'avons pas élucidée.

Tous les produits de réactions sur les RS—SR sont obtenus avec des rendements pratiquement quantitatifs; le produit de γ alkylation est obtenu sous la forme cis et s'isomérise lentement. L'hydrolyse des enephosphoramides par HCl 2N conduit à l'alkylthiopropanal avec un rendement élevé. L'hydrolyse de l'ene-phosphoramide issu de IV fournit le produit attendu accompagné d'une très importante quantité de cinnamaldéhyde.

(*) Séance du 26 mai 1975.

(1) HOUBEN-WEYL, *Methoden der Organische Chemie*, E. MULLER, Ed., Band XI p. 441, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1958 et références citées; C. M. BUESS, in *Organic Sulfur Compounds*, N. KARASCH, Ed. vol. I, p. 453, Pergamon Press, New York, 1961 et références citées.

(2) Ph. SAVIGNAC, Ph. COUTROT et Yves LEROUX, *Comptes rendus*, 279, Série C, 1974, p. 609.

Laboratoire de Synthèse organique associé au C. N. R. S., Université Pierre et Marie Curie,
4, place Jussieu, Tour 44-45,
75230 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de couples de diastéréoisomères présentant une chiralité planaire et une chiralité centro-métallée sur l'atome de titane.* Note (*) de MM. **Jack Besançon**, **Siden Top** et **Jean Tirouflet**, présentée par M. Henri Normant.

L'action des organolithiens dérivés des 2.6.6 et 3.6.6-triméthylfulvènes, obtenus au départ du méthylcyclopentadiène technique (MeCpH), sur η^5-$CpTiCl_3$ conduit aux deux dichlorures de titanocène correspondants : η^5-C_5H_5 η^5-C_5H_3 $RR'TiCl_2$ [R = Me, R' = $CH(Me)_2$]. En opposant ces deux dichlorures aux phénols on obtient deux séries de couples de complexes diastéréoisomères η^5-C_5H_5 η^5-C_5H_3 RR'TiOArCl [OAr = OC_6H_3 $(Me)_2$-2.6; OC_6H_4Cl-2; OC_6H_3Me-3 CH $(Me)_2$-6].

Les complexes du type η^5-C_5H_5 η^5-C_5H_3 RR'Ti (OAr) Cl qui possèdent deux groupes R et R' différents substitués sur l'un des cycles cyclopentadiényles π-lié, présentent deux éléments chiraux : le premier élément chiral est centré sur l'atome de titane asymétrique, le deuxième élément est caractérisé par une chiralité planaire. De tels complexes peuvent théoriquement exister sous deux formes diastéréoisomères, soit respectivement I *a* et I' *a* ou I *b* et I' *b* pour les deux possibilités de substitution, 1.2 ou 1.3, sur le cycle cyclopentadiényle.

On accède à ces complexes en opposant des phénols ArOH aux deux dichlorures 1 **a** et 1 **b** obtenus au départ du méthylcyclopentadiène technique (MeCpH) selon :

1 **a** : η^5-Cp' = C_5H_3Me-2 $CHMe_2$-1; 1 **b** : η^5-Cp' = C_5H_3Me-3 $CHMe_2$-1

Des résultats préliminaires ([1]) signalaient la présence d'un seul dichlorure dans la réaction précédente. Cette note montre qu'en fait les deux dichlorures peuvent être isolés et décrit les couples de diastéréoisomères qui en dérivent.

PRÉPARATION DES DEUX DICHLORURES 1 **a** ET 1 **b**. — On accède au mélange des 2.6.6 et 3.6.6 triméthylfulvènes précurseurs en opposant à froid l'acétone au méthylcyclopentadiène technique en présence d'éthylate de sodium selon un mode opératoire analogue à celui signalé par Smith ([2]). Après évaporation et distillation ($É_{2\text{-}3}$: 40-50°C) on isole le mélange de fulvènes sous forme d'une huile orangée. Une séparation par chromato-

graphie en phase gazeuse sur une colonne à 20 % de « Carbowax » sur célite permet d'isoler 80 % de fulvène 1-3 et 20 % de fulvène 1-2. Les fulvènes sont traités par la quantité stœchiométrique de $LiAlH_4$ dans l'éther et l'organométallique obtenu est versé dans une solution de $CpTiCl_3$ dans l'éther. Le mélange brut est ensuite traité par une solution chlorhydrique et extrait au benzène. Après évaporation et recristallisation dans le mélange benzène/hexane les deux dichlorures ($C_{14}H_{18}Cl_2Ti$) sont obtenus sous forme de cristaux rouges. Le fulvène minoritaire donne le dichlorure 1 **a**, F 210°C; le fulvène majoritaire donne l'isomère 1 **b**, F 157°C.

Cette synthèse présente l'inconvénient d'exiger une séparation chromatographique en phase gazeuse qui est très laborieuse. Nous avons pu réaliser la séparation des deux dichlorures au départ du produit brut issu du mélange de fulvènes selon le mode opératoire décrit plus haut. Cette séparation utilise une transformation chimique préalable du mélange des dichlorures en dérivés diaryloxy 2 **a** et 2 **b** selon :

$$\underset{\text{mélange}}{[1\,\mathbf{a}+1\,\mathbf{b}]} \xrightarrow{o\text{-chlorophénol}} \left\{ \begin{array}{l} 2\,\mathbf{a} \xrightarrow{\text{HCl}} 1\,\mathbf{a} \\ + \\ 2\,\mathbf{b} \xrightarrow{\text{HCl}} 1\,\mathbf{b}. \end{array} \right.$$

L'action de l'*o*-chlorophénol sur le mélange de dichlorure 1 **a** + 1 **b** en présence de $NaNH_2$ donne un mélange des deux dérivés diaryloxy 2 **a**, F 40° et 2 **b**, F 144° ($C_{26}H_{26}Cl_2O_2Ti$) qui peuvent être séparés par chromatographie sur colonne de Kielselgel 7731 (éluant éther/hexane : 1/10). On régénère ensuite les deux dichlorures 1 **a** et 1 **b** par rupture de la liaison Ti – O sous l'action de l'acide chlorhydrique en milieu benzénique.

Le tableau I donne les caractéristiques RMN essentielles des composés 1 **a**, 1 **b**, 2 **a** et 2 **b** (les signaux des protons des cycles cyclopentadiényles et des groupes aryloxy n'ont pas été reportés).

TABLEAU I

Composés ([a])	CH_3 ([b]) (2d)	CH_3 ([c]) (s)
1 **a**	1,05; 1,09	2,30
1 **b**	1,10; 1,20	2,24
2 **a**	0,99; 1,19	2,12
2 **b**	1,02; 1,18	1,90

([a]) Spectres relevés dans $CDCl_3$: $\delta . 10^6$ par rapport au T.M.S. d : doublet; s : singulet.
([b]) Méthyles diastétéotopes du groupe CH $(Me)_2$.
([c]) Méthyles de Cp'.

COMPLEXES DIASTÉRÉOISOMÈRES I **a**, I' **a** ET I **b**, I' **b**. — Ces complexes sont obtenus en opposant le phénol convenable aux dichlorures 1 **a** et 1 **b** en présence de $NaNH_2$ selon :

$$1\,\mathbf{a} \xrightarrow{\text{ArOH}} \text{I}\,a + \text{I}'\,a,$$

$$1\,\mathbf{b} \xrightarrow{\text{ArOH}} \text{I}\,b + \text{I}'\,b.$$

Le tableau II donne les caractéristiques des divers couples de diastéréoisomères isolés après séparation chromatographique sur couche mince de gel de silice et recristallisation dans l'hexane.

TABLEAU II

Composés / Phénols	$HOC_6H_3Me_2$-2.6	HOC_6H_4Cl-2	HOC_6H_3Me-3 $CHMe_2$-6
I *a*	F 186° (60) (*)	F 125° (80)	F 110° (60)
I′ *a*	F 181° (40)	F 100° (20)	F 126° (40)
I*b*	F 120° (55)	F 114° (70)	F 122° (55)
I′*b*	F 150° (45)	F 134° (30)	F 135° (45)
Formules	$C_{22}H_{27}OClTi$	$C_{20}H_{22}OCl_2Ti$	$C_{24}H_{31}OClTi$

(*) Pourcentages relatifs calculés à partir des poids bruts effectivement isolés.

Il apparaît que seule la réaction diastéréogène réalisée au départ de l'*o*-chlorophénol est nettement stéréosélective. Cette stéréosélectivité est moins marquée pour les autres phénols considérés, mais il faut noter que les divers essais effectués aussi bien au départ de l'isomère 1 **a** que de l'isomère 1 **b** ont toujours conduit aux couples de diastéréoisomères pour lesquels le complexe I *a* (ou I *b*) est majoritaire.

Nous publierons ultérieurement les analyses cristallographiques permettant de définir les configurations relatives des divers diastéréoisomères et les résultats obtenus en stéréochimie dynamique au départ de ces diastéréoisomères ou des complexes η^5-C_5H_5 η^5-$C_5H_3RR'Ti$ (OAr) (OAr′) qui en dérivent.

(*) Séance du 26 mai 1975.

(1) F. Le Moigne, A. Dormond, J. C. Leblanc, C. Moise et J. Tirouflet, *J. Organometal. Chem.*, 54, 1973, C 13.

(2) W. B. Smith, S. Biesemeier et D. L. Davenport, *J. Org. Chem.*, 36, 1971, p. 2853.

Laboratoire de Polarographie organique,
Faculté des Sciences Gabriel,
associé au C. N. R. S.,
6, *boulevard Gabriel,*
21000 *Dijon.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Introduction de chaînons à fonction carboxylique terminale en série stéroïde : préparation de nouveaux antigènes en série androgène.* Note (*) de M. **Roger Condom**, présentée par M. Léon Velluz.

Cette Note rapporte la préparation d'antigènes formés de stéroïdes liés à l'albumine de sérum de bovidés à partir d'haptènes dans lesquels les chaînons carboxymétyl ou (O-carboxyméthyl) oxymino sont fixés en dehors des positions fonctionnelles du stéroïde. Sont ainsi décrits cinq nouveaux haptènes des (5 α) androstane diols, un de la dihydrotestostérone, deux de l'androstène diol-3 β, 17 β, un de l'androstène dione.

Les antigènes constitués par un stéroïde lié à une protéine (albumine de sérum de bovidés) permettent l'obtention d'anticorps utilisés pour les dosages radio-immunologiques du stéroïde et dans les études métaboliques de ces composés.

L'observation de Midgley en 1970 ([1]) concernant la formation d'anticorps spécifiques dirigés contre la progestérone aboutit à l'hypothèse selon laquelle des haptènes dont les extrémités fonctionnelles sont libres doivent conduire à des antigènes plus spécifiques que ceux dans lesquels les extrémités fonctionnelles sont utilisées par le lien fixant le stéroïde à la protéine.

De nombreuses préparations d'antigènes réalisées dans cette optique [([2])-([10])] ont montré que les groupements fonctionnels doivent agir comme déterminants antigéniques.

Cette Note rapporte la préparation des nouveaux antigènes suivants dans lesquels les groupements fonctionnels sont demeurés libres (voir *fig.*).

a Carboxyméthyl-1 α dihydroxy-3 α, 17 β (5 α) androstane (I) et carboxyméthyl-1 α dihydroxy-3 β, 17 β (5 α) androstane (II). — Nous avons décrit précédemment la préparation du carboxyméthyl-1 α oxo-3 hydroxy-17 β (5 α) androstane ([11]). La réduction par le borohydrure de potassium de la fonction cétone en position 3 conduit à un mélange d'isomères 3 α et 3 β hydroxy (69 % d'isomère α). La résolution du mélange s'effectue par formation de la lactone F 227-229°, à partir de l'isomère 3 α hydroxy.

L'acide carboxyméthyl-1 α dihydroxy-3 β, 17 β (5 α) androstane (II), F 199-201°, est ainsi isolé.

La lactone, ouverte en milieu basique, conduit au carboxyméthyl-1 α dihydroxy-3 α, 17 β (5 α) androstane (I), F 169-171°.

b Carboxyméthyl-15 α dihydroxy-3 α, 17 β (5 α) androstane (III). — L'hydroxy-3 α oxo-17 (5 α) androstane est soumis à l'action de l'éthylèneglycol en présence d'acide *p*-toluène sulfonique. Le cétal obtenu, F 133-135°, est bromé en position 16 au moyen du perbromure de triméthyl phénylammonium. On obtient ainsi le bromo-16 éthylène dioxy-17 hydroxy-3 α (5 α) androstane, F 196-197°.

Ce composé est débromhydraté par le ter-butylate de potassium livrant l'éthylène dioxy-17 hydroxy-3 α (5 α) androstène-15, F 103-105°.

L'utilisation d'une solution aqueuse d'acide acétique conduit rapidement à la cétone conjuguée, F 151-153°. On effectue sur ce composé une réaction de Michaël (malonate d'éthyle) et après saponification et décarboxylation l'acide carboxyméthyl-15 α hydroxy-3 α oxo-17 (5 α) androstane, F 210-212°, est obtenu. La réduction de la fonction cétone en 17

par le borohydrure de potassium donne le carboxyméthyl-15 α dihydroxy-3 α, 17 β (5 α) androstane (III), F 253-255°.

c HYDROXY-17 β OXO-3 (O-CARBOXYMÉTHYL) OXYIMINO-7 (5 α) ANDROSTANE (IV), DIHYDROXY-3 β, 17 β (O-CARBOXYMÉTHYL) OXYIMINO-7 (5 α) ANDROSTANE (V) ET DIHYDROXY-3 β, 17 β (O-CARBOXYMÉTHYL) OXYIMINO-7 ANDROSTÈNE-5 (VI). — Le composé de départ est le diacétoxy-3 β, 17 β androstène-5 qui oxydé en solution dans le mélange acide acétique-anhydride acétique par le chromate de sodium ([12]) donne le diacétoxy-3 β, 17 β oxo-7 androstène-5, F 215-217°. Par réduction de la double liaison par l'hydrogène en présence de catalyseur Pd/C à 10 %, on obtient le diacétoxy-3 β, 17 β oxo-7 (5 α) androstane, F 195-196° ([13]). Une saponification sélective du groupement 3 β-acétoxy par la potasse méthanolique à froid donne l'acétoxy-17 β hydroxy-3 β oxo-7 (5 α) androstane, F 184-186°. La condensation avec le chlorhydrate d'O-carboxyméthylhydroxylamine conduit à l'acétoxy-17 β hydroxy-3 β (O-carboxyméthyl) oxy-

imino-7 (5 α) androstane (VII), F 225° (déc.), qui par saponification donne le dihydroxy-3 β, 17 β (O-carboxyméthyl) oxyimino-7 (5 α) androstane (V), F 138-140°.

L'oxydation du groupement 3 β-hydroxy de (VII) par le réactif de Jones donne le dérivé oxo-3 correspondant, F 225° (déc.), qui par saponification, livre l'hydroxy-17 β oxo-3 (O-carboxyméthyl) oxyimino-7 (5 α) androstane (IV), F 200-201° (déc.).

Le composé (VI), F 129-130°, est obtenu par condensation du chlorhydrate d'O-carboxyméthylhydroxylamine avec le diacétate-3 β, 17 β oxo-7 androstène-5 suivie d'une saponification.

d CARBOXYMÉTHYL-15 α DIHYDROXY-3 β, 17 β ANDROSTÈNE-5 (VIII), CARBOXYMÉTHYL-15 α DIHYDROXY-3 β, 17 β (5 α) ANDROSTANE (IX) ET CARBOXYMÉTHYL-15 α DIOXO 3,17 ANDROSTÈNE-4 (X). — La réduction par le borohydrure de potassium du carboxyméthyl-15 α hydroxy-3 β oxo-17 androstène-5 (XI) ([11]) donne le diol (VIII), F 245-247°, qui par hydrogénation conduit au composé saturé (IX), F 254-256° (déc.).

L'oxydation de (XI) en solution dans un mélange de toluène et de dioxanne par l'isopropylate d'aluminium en présence de cyclohexanone livre la dione (X), F 223-225°.

Les haptènes (I), (III), (IV), (V), (IX), (X) ont été couplés avec l'albumine de sérum de bovidés (B.S.A.) par la méthode aux anhydrides mixtes ([14]).

La mesure de l'incorporation montre que suivant les haptènes, 15 à 30 moles de stéroïdes sont liées à une mole de B.S.A.

L'étude de la spécificité des anticorps obtenus à partir de ces antigènes est en cours.

Les spectres infrarouge et R.M.N. et les analyses élémentaires sont en accord avec la structure des produits décrits.

(*) Séance du 9 juin 1975.

(1) A. R. MIDGLEY et G. D. NISWENDER, *Steroid Assay by Protein Binding*, *Genève*, 2nd Karolinska Symposium on Research Methods in Reproductive Endocrinology, Edt Diczfalluzy; *Acta Endocrin, Kbh*, supp. 147, 1970, p. 320.

(2) H. R. LINDNER, E. PEREL et A. FRIEDLANDER, In *Researchs on Steroids*, 4, 1970, p. 197, Eds M. FINKELSTEIN C. CONTI, A. KLOPPER et C. CASSANO, Pergamon Press.

(3) F. DRAY, M. TERQUI, B. DESFOSSES, J. M. CHAUFFOURNIER, I. MOWSZOWICZ, D. KAHN, M. F. JAYLE, *Comptes rendus*, 273, série D, 1971, p. 2380.

(4) D. EXLEY, M. G. JOHNSON et P. D. G. DEAN, *Steroids*, 18, (5), 1971, p. 605.

(5) S. L. JEFFCOATE et J. E. SEARLE, *Steroids*, 19, (2), 1972, p. 181.

(6) E. KUSS et R. GOEBEL, *Steroids*, 19, (4), 1972, p. 509 .

(7) M. LINDER, *Thèse de doctorat de spécialité*, Nice, 1974.

(8) H. R. LINDNER, E. PEREL, A. FRIEDLANDER et A. ZEITLIN, *J. Endocrinol*, 52, (1), 1972, p. XVII-XIX

(9) W. J. RILEY, E. R. SMITH, D. M. ROBERTSON et A. E. KELLIE *J. Steroid Biochem.*, 3, 1972, p. 357.

(10) S. G. HILLIER, B. G. BROWNSEY et E. H. D. CAMERON, *Steroids*, 21, (5), 1973, p. 735.

(11) R. CONDOM, D. DUVAL et R. EMILIOZZI, *Comptes rendus*, 276, série C, 1972, p. 303; R. CONDOM et R. EMILIOZZI, *Steroids*, 23, (4), 1974, p. 483.

(12) C. W. MARSHALL, R. E. RAY, I. LAOS et B. RIEGEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 6308.

(13) K. HEUSLER, et A. WETTSTEIN, *Helv. Chim. Acta*, 35, 1952, p. 284; H. J. RINGOLD *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960. p. 961.

(14) J. R. VAUGHAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 3547.

Attaché de Recherche INSERM,
U. E. R. de Médecine,
avenue Joseph-Vallot,
06100 *Nice.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Enthalpies libres de formation et domaine de stabilité des sulfures de molybdène* Mo_2S_3 *et* MoS_2. Note (*) de MM. **Gérard Pouillard** et **Pierre Perrot**, présentée par M. Georges Champetier.

Les enthalphies libres de formation des sulfures de molybdène ont été déterminées sous potentiel de soufre contrôlé, l'appareillage ayant été testé à l'aide de l'équilibre Cu-Cu_2S pris comme référence. Les valeurs numériques retenues pour les ΔG° de formation des sulfures à partir du métal et de la molécule S_2 gaz :

$$\Delta G_f^0 (2/3\,Mo_2S_3) = -83\,640 + 34{,}15\ T\ (\text{cal/mole } S_2),$$

$$\Delta G_f^0 (MoS_2) = -84\,700 + 35{,}27\ T\ (\text{cal/mole } S_2)$$

permettent de préciser sans ambiguïté le domaine de stabilité de Mo_2S_3 et la température du point triple à 937 K.

Les enthalpies libres de formation des sulfures des métaux de transition peuvent théoriquement être atteintes par les méthodes classiques mises en œuvre avec succès dans le cas des oxydes; elles sont toutefois moins bien connues que celles des oxydes principalement en raison des difficultés expérimentales dues à la nécessité de travailler sous vide poussé ou sous atmosphère rigoureusement désoxygénée.

Les conditions de formation des sulfures mixtes de fer et de molybdène ont été étudiées au laboratoire ([1]) et la détermination de leur domaine d'existence nécessite la connaissance préalable des propriétés thermodynamiques des sulfures simples. Or les données récentes relatives aux sulfures de molybdène diffèrent considérablement suivant que sont utilisées les méthodes calorimétriques ([2]) ou les mesures de forces électromotrices ([3]). Lorsqu'il est fait appel aux équilibres sous atmosphères contrôlées H_2-H_2S, pourtant considérés comme susceptibles de fournir la plus grande précision, les résultats obtenus manquent souvent de cohérence: ils devraient permettre par exemple de conclure [([3]), ([4])] à la non-existence du sesquisulfure Mo_2S_3. Ce dernier composé dont le domaine de stabilité est très étroit a été clairement mis en évidence par MacCabe qui, en 1955, en a mesuré la tension de vapeur à l'aide d'une cellule de type Knudsen ([5]).

La dispersion et le manque de fiabilité des mesures proviennent des techniques de préparation des mélanges H_2-H_2S: la dilution de H_2S dans H_2 ([4]) est imprécise en raison de la faiblesse des rapports molaires nécessaires, dont l'ordre de grandeur est de 10^{-4}; le passage d'hydrogène pur sur un sulfure en circuit fermé suivi de l'analyse des gaz ([6]) présente l'inconvénient de toutes les méthodes statiques: lenteur de l'établissement des équilibres et accumulation continue d'impuretés dans le circuit. De plus quelle que soit la méthode choisie, de grandes précautions doivent être prises contre la ségrégation thermique particulièrement sensible dans un mélange de gaz aux propriétés physiques aussi différentes que H_2 et H_2S.

Nous avons donc déterminé les domaines d'existence des différents sulfures de molybdène à l'aide d'un appareillage réalisé au laboratoire et constitué essentiellement d'une thermo-

balance de type MacBain fonctionnant sous atmosphères H_2-H_2S préparées par réaction sur Al_2S_3 d'hydrogène préalablement saturé de vapeur d'eau suivant la technique préconisée par Marion [(7), (8)]. Le mélange ainsi constitué peut être dilué dans H_2 pur ce qui permet d'atteindre des pressions de soufre pour lesquelles le rapport H_2S/H_2 est aussi faible que 10^{-4}.

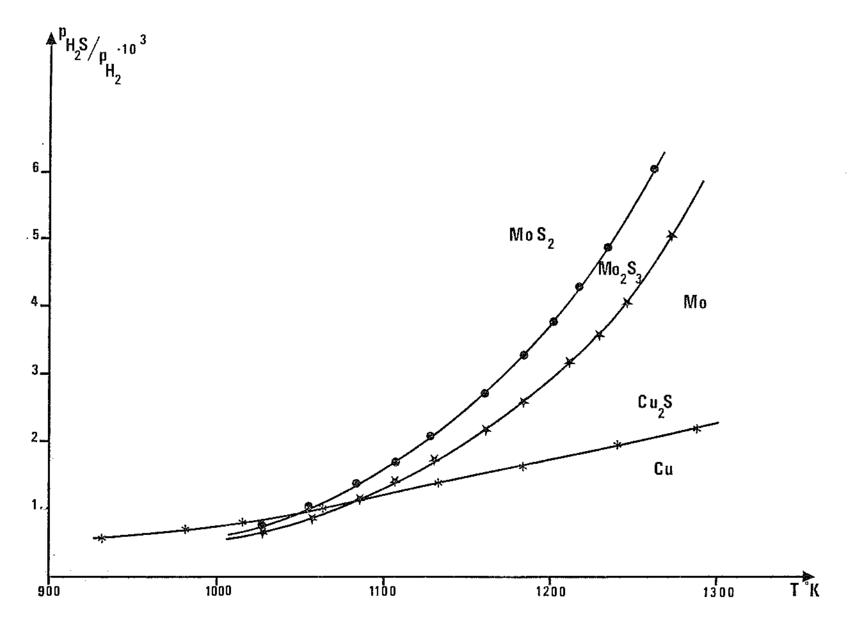


Fig. 1. — Rapports P_{H_2S}/P_{H_2} mesurés pour les équilibres Cu/Cu_2S (★), Mo/Mo_2S_3 (✯), Mo_2S_3/MoS_2 (●).

L'appareillage a été testé sur le système de référence Cu-Cu_2S dont les potentiels de soufre bien connus sont voisins de ceux des équilibres molybdène — sulfures de molybdène. Les résultats expérimentaux, représentés sur la figure 1 montrent que la température d'inversion de la réaction en phase solide:

$$2\,Mo + 3\,Cu_2S \rightleftarrows Mo_2S_3 + 6\,Cu$$

se situe à 800°C.

Le rapport H_2S/H_2 est déterminé avec une erreur relative de $\pm 3\,\%$ lorsqu'il est voisin de 10^{-4} et de $\pm 2\,\%$ lorsqu'il est voisin de 10^{-3}, ce qui entraîne, sur le potentiel de soufre à l'équilibre $\mu_S = RT \operatorname{Log} P_{S_2}$ une incertitude de l'ordre de 100 cal/mole.

La réaction de dissociation de l'hydrogène sulfuré:

$$(1) \qquad 2\,H_2S \rightleftarrows 2\,H_2 + S_2$$

permet de traduire les rapports H_2S/H_2 en potentiel de soufre. L'enthalpie libre choisie pour cette réaction est celle préconisée par Richardson et Jeffes (9) unanimement reprise comme référence par la suite,

$$\Delta G_1 = +43\,160 - 23{,}61\ T\,(\text{cal}).$$

Les rapports H_2S/H_2 mesurés joints à l'expression de ΔG_1 permettent de calculer ΔG_2, ΔG_3 et ΔG_4,

(2) $$4\,Cu + S_2 \rightleftarrows 2\,Cu_2S,$$

$$\Delta G_2 = +RT \text{ Log } P_{S_2} = -62\,240 + 14{,}24 \text{ T (cal)},$$

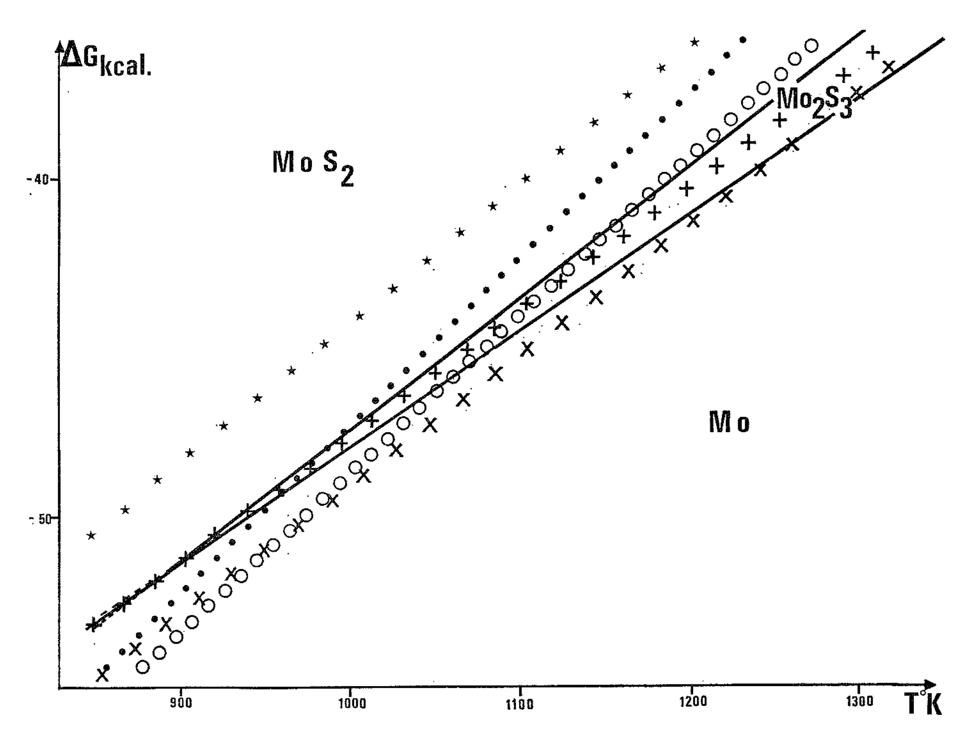


Fig. 2. — Potentiels de soufre pour les équilibres molybdène/sulfures de molybdène.

+ Mo/MoS_2. Sodi et Elliot ([11]).
★ Mo_2S_3/MoS_2. Stubbles et Richardson ([6]).
● Mo_2S_3/MoS_2. O'Hare et coll. ([2]).
× Mo/Mo_2S_3. Stubbles et Richardson ([6]).
○ Mo/Mo_2S_3. O'Hare et coll. ([2]).
— Présente étude.

en bon accord avec les résultats les plus récents de Burgman ([10]) et de Elliott ([11]),

(3) $$4/3\,Mo + S_2 \rightleftarrows 2/3\,Mo_2S_3,$$

$$\Delta G_3 = +RT \text{ Log } P_{S_2} = -83\,640 + 34{,}15 \text{ T (cal)};$$

(4) $$2\,Mo_2S_3 + S_2 \rightleftarrows 4\,MoS_2,$$

$$\Delta G_4 = +RT \text{ Log } P_{S_2} = -87\,860 + 38{,}65 \text{ T (cal.)}.$$

L'équilibre Mo-MoS_2 est difficile à obtenir directement avec précision en raison des vitesses de réaction d'autant plus lentes que la température est plus basse. L'enthalpie libre de la réaction (5) peut être obtenue par calcul,

$$(5) \qquad Mo + S_2 \rightleftarrows MoS_2,$$

$$\Delta G_5 = 1/4(\Delta G_4 + 3\Delta G_3) = -84\,700 + 35{,}27\ T\ (\text{cal.}).$$

La figure 2 permet de comparer les pressions de soufre mesurées aux données déduites antérieurement, soit des mesures calorimétriques en bombe au fluor ([2]), soit des mesures d'équilibres sous atmosphères contrôlées [([4]), ([6])]. Nos résultats parfaitement cohérents mettent en évidence d'une part l'étroitesse du domaine de stabilité de Mo_2S_3 qui, à 1 000°C, n'existe que sous des pressions partielles de soufre comprises entre 1,25 et $2{,}63.10^{-7}$atm et d'autre part sa dismutation aux températures inférieures à 650°C. Le point triple Mo-Mo_2S_3-MoS_2, point de rencontre des courbes 3 et 4 se situe en effet à 937 K.

En conclusion, cette étude a permis de définir les caractéristiques thermodynamiques des sulfures de molybdène et de lever les ambiguïtés relatives à l'existence du point triple et à l'étendue du domaine de stabilité de Mo_2S_3.

(*) Séance du 2 juin 1975.

([1]) G. Pouillard, *Thèse*, Lille, 1975.
([2]) P. A. G. O'Hare, E. Benn, F. Yu Cheng et G. Kuzmycz, *J. Chem. Thermodyn.*, 2, 1970, p. 797-804.
([3]) H. R. Larson et J. F. Elliott, *Trans. A. I. M. E.*, 239, 1967, p. 1713-1720.
([4]) J. P. Hager et J. F. Elliott, *Trans. A. I. M. E.*, 239, 1967, p. 513-520.
([5]) C. L. McCabe, *Trans. A. I. M. E.*, 203, 1955, p. 61.
([6]) J. R. Stubbles et F. D. Richardson, *Trans. Farad. Soc.*, 56, 1960, p. 1460-1466.
([7]) J. P. Delmaire et M. Le Brusq, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1973, p. 879-881.
([8]) M. Le Brusq, J. P. Delmaire, A. Duquesnoy et F. Marion, *Comptes rendus,* 270, série C, 1970, p. 1757.
([9]) D. Richardson, J. H. E. Jeffes, *J. Iron Steel Inst.*, 171, 1952, p. 165-175.
([10]) W. Burgmann, G. Urbain et M. G. Frohberg, *Mem. Scient. Rev. Met.*, 65, 1968, p. 567-578.
([11]) J. Sodi de la Tijera et J. F. Elliot, *Metall. Trans.*, 2, 1971, p. 903-905.

Laboratoire de Thermodynamique du Solide,
École nationale supérieure de Chimie de Lille,
B. P. n° 40, 59650 *Villeneuve d'Ascq.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude diélectrique de mélanges liquides binaires* MX_4-*base organique* (M = C ou Si; X = Cl *ou* Br). Note (*) de MM. **Hubert Peurichard**, **Jean-Max Dumas** et **Maurice Gomel**, présentée par M. Paul Laffitte.

Les mesures de polarisation diélectrique effectuées sur de nombreux mélanges binaires MX_4-base organique (M = C ou Si, X = Cl ou Br) permettent d'étudier les interactions entre les tétrahalogénures et deux classes de bases organiques, π (benzène et triméthyl-1.3.5 benzène) et *n* (divers oxydes). Le caractère inerte de $SiCl_4$ se manifeste, contrairement à CCl_4, et, pour un même élément central (Si), l'interaction face aux bases *n* ou π n'est révélée que dans le cas de l'halogène de numéro atomique le plus élevé.

Dans le cadre de notre analyse des travaux antérieurs sur les interactions moléculaires entre les tétrahalogénures des éléments IV_B et les bases organiques [(1), (2), (3)] nous avons signalé le manque d'informations sur la nature de ces interactions en milieu liquide, ainsi que sur les transferts de charge éventuels. Nous avons aussi noté que le caractère peu systématique de la plupart de ces études ne permettait pas de dégager avec certitude les influences respectives de l'élément IV_B et des divers halogènes.

Ce travail a donc été consacré à l'étude à 25°C, par polarisation diélectrique, de mélanges liquides binaires de diverses bases organiques dotées de sites donneurs π ou *n* (aromatiques, oxydes) avec trois tétrahalogénures, CCl_4, $SiCl_4$, $SiBr_4$. Chaque base a été préalablement étudiée dans le cyclohexane, solvant de référence inerte.

Des conditions expérimentales complexes mais particulièrement rigoureuses ont été adoptées pour conduire à des résultats sûrs et parfaitement reproductibles, permettant d'affirmer que toute hydrolyse et toute réaction secondaire consécutive ont bien été écartées.

A partir des mesures de permittivité et de densité, la polarisation de chaque soluté a été déterminée sur une série de solutions diluées et sa valeur extrapolée à dilution infinie a été calculée dans le cadre de la théorie de Debye (4) à l'aide de la relation proposée par Halverstadt et Kumler (5).

Dans le cas des solutés polaires, l'évaluation des incréments de polarisation éventuellement dus à des interactions (soluté-solvant) non spécifiques a été effectuée, selon la procédure recommandée par Guérin (6), à l'aide d'une relation dérivée de l'expression de l'effet de solvant proposée par Barclay et Le Fevre (7). Cette relation (6) permet en effet, à partir de la valeur de la polarisation du soluté mesurée dans le cyclohexane, d'évaluer la valeur qui serait observée dans un solvant quelconque, dans l'hypothèse où n'existeraient que des interactions non spécifiques soluté-solvant. Ces valeurs sont notées dans les tableaux suivants P_{calc} et elles sont comparées aux valeurs expérimentales notées P_{exp}.

RÉSULTATS OBTENUS. — 1° *Interactions des tétrahalogénures avec des bases apolaires :*

a. Interactions avec des sites π. — L'examen du tableau I ne révèle pas d'interactions entre le tétrachlorométhane ou le tétrachlorosilane et le benzène même triméthylé en 1.3.5 alors qu'un effet apparaît avec le dérivé tétrabromé.

b. Interactions avec un site n. — L'accroissement des polarisations du tétrachlorométhane et du tétrabromosilane, quand on passe du solvant de référence au dioxanne montre l'existence d'interactions spécifiques entre ces deux tétrahalogénures et le dioxanne.

La différence entre les polarisations du tétrachlorosilane dans le cyclohexane et dans le dioxanne n'est pas significative (*cf.* tableau I).

TABLEAU I

Solutés	Solvants: Cyclohexane	Benzène	Triméthyl-1.3.5 benzène	Dioxanne
Tétrachlorométhane	28,3 ± 0,3	28,6 ± 0,3	28,3 ± 0,3	31,6 ± 0,3
Tétrachlorosilane	34,4 ± 0,4	33,9 ± 0,4	34,2 ± 0,4	35,8 ± 0,4
Tétrabromosilane	45,1 ± 0,5	46,9 ± 0,5	47,7 ± 1,5	50,1 ± 0,5

Polarisations molaires ($cm^3 . mol^{-1}$) *des dérivés tétrahalogénés à* 25,00 ± 0,05°C

2° *Interactions avec des bases polaires.* — L'examen du tableau II fait apparaître une différence entre les valeurs des polarisations obtenues dans les solvants tétrahalogénés P_{exp} et les valeurs des polarisations calculées à partir de l'expression citée.

TABLEAU II

Solutés	Solvants: Cyclohexane	Tétrachlorométhane	Tétrachlorosilane	Tétrabromosilane
Tétrahydro-furanne	81,6 ± 0,8	P_{exp} = 85,5 ± 0,9 P_{calc} = 79,8 ± 0,8	P_{exp} = 81,8 ± 0,8 P_{calc} = 81,1 ± 0,8	P_{exp} = 87,5 ± 0,9 P_{calc} = 74,3 ± 0,8
Tétrahydro-pyranne	72,8 ± 0,7	P_{exp} = 79,0 ± 0,8 P_{calc} = 71,5 ± 0,7	P_{exp} = 75,5 ± 0,8 P_{calc} = 74,5 ± 0,7	P_{exp} = 77,0 ± 0,8 P_{calc} = 69,3 ± 0,7
Di *n*-butyl-éther	70,0 ± 0,7	P_{exp} = 72,8 ± 0,7 P_{calc} = 69,2 ± 0,7	P_{exp} = 71,6 ± 0,7 P_{calc} = 69,8 ± 0,7	P_{exp} = 78,9 ± 0,8 P_{calc} = 66,7 ± 0,7
Anisole	65,5 ± 0,7	P_{exp} = 66,0 ± 0,7 P_{calc} = 64,9 ± 0,7	P_{exp} = 66,6 ± 0,7 P_{calc} = 65,4 ± 0,7	P_{exp} = 65,9 ± 0,7 P_{calc} = 62,7 ± 0,7

Polarisations molaires ($cm^3 . mol^{-1}$) *des bases* à 25,00 ± 0,05°C

Ce fait nous conduit à postuler l'existence d'interactions spécifiques entre les oxydes étudiés et le tétrachlorométhane ou le tétrabromosilane. Nous constatons aussi que le tétrachlorosilane serait inerte vis-à-vis des oxydes étudiés, conclusion en accord avec nos résultats relatifs au système $SiCl_4$-dioxanne.

CONCLUSION. — L'ensemble des résultats révèle d'importantes différences de comportement en milieu liquide entre le tétrachlorométhane et le tétrachlorosilane face aux mêmes bases : tandis que le tétrachlorosilane ne donnerait lieu face aux oxydes qu'à des interactions classiques de Van Der Waals, le tétrachlorométhane se comporterait dans la même situation en accepteur d'électrons. Ces différences de comportement en solution rigoureusement anhydre, directement liées à la nature de l'élément central paraissent intéressantes dans la mesure où le tétrachlorométhane semble souvent considéré comme inerte et le tétrachlorosilane comme particulièrement réactif.

D'autre part, pour un même élément central, le silicium, on note que l'interaction n'est décelée (face aux bases *n* et π) que dans le cas de l'halogène de numéro atomique le plus élevé (Br).

Ces premières conclusions pourront donner lieu à une vérification par recoupement à la faveur de l'étude systématique en mélange liquide ternaire d'autres tétrahalogénures d'éléments IV_B en interaction avec divers donneurs d'électrons [8].

(*) Séance du 16 juin 1975.

(1) M. GOMEL, *Ann. Chim.*, 3, 1968, p. 415.
(2) J. M. DUMAS et M. GOMEL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 1885.
(3) J. M. DUMAS et M. GOMEL, rédaction en cours.
(4) P. DEBYE, *Polar Molécules*, Dover publication, New York, 1929.
(5) I. F. HALVERSTADT et W. D. KUMLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 2988.
(6) M. GUERIN, *Thèse*, Poitiers, 1975.
(7) G. A. BARCLAY et R. J. W. LE FÈVRE, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 556.
(8) H. PEURICHARD, J. M. DUMAS et M. GOMEL, rédaction en cours.

Université de Poitiers, Faculté des Sciences,
Laboratoire de Physicochimie des diélectriques,
40, *avenue du Recteur-Pineau,*
86022 *Poitiers Cedex.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Indices de Kovats : conditions aux limites du modèle thermodynamique et signification physique des termes de perturbation dans les corrélations de topologie-information.* Note (*) de M. **Jacques R. Chrétien**, présentée par M. Gaston Charlot.

L'étude des conditions aux limites de l'expression thermodynamique des indices de Kovats I^A ou I^P ou des grandeurs dérivées ΔI et τI [1] permet de préciser, dans chaque cas les contributions de la tension de vapeur et du coefficient d'activité des alcènes étudiés. L'analyse topologique de ces quatre grandeurs chromatographiques fournit quatre types de corrélations de topologie-information; la signification physico-chimique des termes de perturbation correspondants est précisée.

La fonction de définition de l'indice de Kovats [2] a été exprimée [3] sous la forme d'une fonction des tensions de vapeur $\mathscr{P}^0$ des composés purs et des coefficients d'activité γ^∞ du soluté X et des alcanes de référence à Z et Z+1 atomes de carbone. Nous l'écrirons :

$$(1) \qquad I = 100\,Z + 100\,\frac{\log \mathscr{P}^0_Z - \log \mathscr{P}^0_X + \log \gamma^\infty_Z - \log \gamma^\infty_X}{\log \mathscr{P}^0_Z - \log \mathscr{P}^0_{Z+1} + \log \gamma^\infty_Z - \log \gamma^\infty_{Z+1}},$$

soit $I = f(\mathscr{P}^0_{Z,r}, \gamma^\infty_{X,r})$.

Dans ce travail nous exploiterons tout d'abord les conditions aux limites de cette expression thermodynamique des indices de Kovats. Dans un second stade, nous relierons les effets de structure des alcènes et alcanes étudiés à la topologie, dans le but de préciser la contribution des tensions de vapeur et des coefficients d'activités des solutés, au niveau des sites topologiques.

Nous assimilerons la contribution caractéristique du soluté X à la contribution des tensions de vapeur $\mathscr{P}^0_X$, $\mathscr{P}^0_Z$ et $\mathscr{P}^0_{Z+1}$ désignée par $(\mathscr{P}^0_{X,r})$ qui se retrouve intégralement dans l'indice de Kovats idéal I^0 qui reste peu utilisé [[3], [5]] :

$$(2) \qquad I^0 = f(\mathscr{P}^0_{X,r}) = 100\,Z + 100\,\frac{\log \mathscr{P}^0_Z - \log \mathscr{P}^0_X}{\log \mathscr{P}^0_Z - \log \mathscr{P}^0_{Z+1}}.$$

Les indices idéaux calculés pour des composés apolaires : alcènes et alcanes isotopologues *à partir de leurs tensions de vapeur ne s'écartent pas plus de* 2 % *avec une probabilité de* 95 % *des indices de Kovats expérimentaux* sur phase apolaire de squalane [6]. D'où $I^0 \simeq I^A$ ce qui constitue *une des conditions aux limites.*

A partir des variations d'enthalpies libres standard molaires partielles de mélange [7] :

$$\overline{\Delta G}^0_{\text{mél}} = \overline{\Delta G}^0_{\text{idéal}} + \overline{\Delta G}^0_{\text{excès}} = RT\,\mathrm{Ln}\,\gamma^\infty \mathscr{P}^0$$

exprimée en fonction des tensions de vapeur $\mathscr{P}^0$ des solutés purs (X, Z et Z+1) et de leurs coefficients d'activité γ^∞, l'identité $I^A \equiv I^0$ permet de relier l'indice aux enthalpies libres de dissolution qui dans le cas idéal sont égales aux enthalpies libres de vaporisation [7], symbolisées par $\overline{\Delta G}_{\text{vap},x,r}$, d'où

$$(3) \qquad I^A = f(\mathscr{P}^0_{x,r}) = f(\overline{\Delta G}^0_{\text{idéal},x,r}) = f(\overline{\Delta G}_{\text{vap},x,r}).$$

L'analyse topologique de populations mixtes d'indices sur squalane d'alcènes et d'alcanes isotopologues par traitement de degré $n+1$, présentée récemment [8], se ramène *formellement* au traitement des grandeurs suivantes :

(4) $$\tau I^A = I^A_{>C=C<} - I^A_{>C-C<} = (\overline{\Delta G}_{vap, >C=C<, r} - \overline{\Delta G}_{vap, >C-C<, r}) = f(\mathcal{P}^0_{>C=C<, r} - \mathcal{P}^0_{>C-C<, r}).$$

Par contre dans le cas de l'analyse d'alcènes sur phase très polaire de β, β'-oxydipropionitrile, qui constitue l'autre condition aux limites, on observe que $I^P \neq I^0$ ce qui implique dans ce cas $\gamma^\infty \neq 1$, d'où

(5) $$I^P = f(\mathcal{P}^0_{x,r}, \gamma^\infty_{x,r}) = f(\overline{\Delta G}_{\text{mél.}, x, r}).$$

La contribution de l'enthalpie libre d'excès se déduit des incréments d'indices de Kovats ΔI :

(6) $$\Delta I = I^P - I^A \equiv I^P - I^0 = f(\overline{\Delta G}_{\text{excès}, x, r}) = f(\mathcal{P}^0_{x,r}, \gamma^\infty_{x,r}) - f(\mathcal{P}^0_{x,r}) = f'(\gamma^\infty_{x,r}, \mathcal{P}^0_{x,r}) = \varphi(\gamma^\infty_{x,r}).$$

On considérera que cette fonction $\varphi(\gamma^\infty_{x,r})$ rend compte des interactions soluté-phase stationnaire.

(*a*)	(*b*)	(*c*)
$I^A \equiv I^0$	$\overline{\Delta G}_{vap, x, r}$	$f(P^0_{x,r})$
I^P	$\overline{\Delta G}_{\text{réelle}, x, r}$	$f(P^0_{x,r}, \gamma^\infty_{x,r})$
$\Delta I = I^P - I^A$	$\overline{\Delta G}_{\text{excès}, x, r}$	$\varphi(\gamma^\infty_{x,r})$
$\tau I = I^A_{>C=C<} - I^A_{>C-C<}$	$\overline{\Delta G}_{vap, >C=C<, r}$ $- \overline{\Delta G}_{vap, >C-C<, r}$	$f(P^0_{>C=C<, r})$ $- f(P^0_{>C-C<, r})$

Fig. 1. — Indice *de Kovats et grandeurs dérivées : conditions aux limites du modèle thermodynamique.* Les indices de Kovats et les grandeurs dérivées (*a*) sont des fonctions thermodynamiques exprimables à l'aide des enthalpies libres (*b*) ou des tensions de vapeur et des coefficients d'activité (*c*).

SIGNIFICATION THERMODYNAMIQUE DES TERMES DE PERTURBATION DES CORRÉLATIONS DE TOPOLOGIE-INFORMATION. — Pour une population d'alcènes C_3 à C_8 les indices de Kovats, I^A, sur phase apolaire de squalane à 80°C et, I^P, sur phase très polaire de ββ'-oxydipropionitrile à 60°C étaient connus [9]. L'analyse topologique des effets de structure des solutés est effectuée sur ces grandeurs par un traitement monofocalisé. Elle fournit respectivement les valeurs des termes de perturbation $P_i(I^A)$ et $P_i(I^P)$ associés aux différents sites topologiques du composé cible fictif [8]. En négligeant les variations d'indices avec la température, les incréments d'indices $\Delta I = I^P - I^A$ correspondants, exploités de façon analogue, donnent les variations relatives ΔP_i de ces termes de perturbation. La procédure de traitement par polyfocalisation de degré $n+1$ permet d'accéder aux termes de perturbation $\tau P_i(I^A)$ qui traduisent le comportement de l'alcène par rapport à l'alcane isotopologue sur la phase squalane [8]. Ces termes τP_i correspondent formellement à l'analyse topologique des grandeurs τI.

L'information moléculaire I est une fonction de la variable topologique (τ) et des termes de perturbation (P_i) associés aux sites topologiques (S_i) :

$$I = \int_{i=1}^{i=n} d\tau_i . dI_i = \int_{i=1}^{i=n} d\tau_i . P_i .$$

Les termes de perturbation, dérivés des informations moléculaires par une analyse topologique, sont exprimables, eux aussi, en fonction des tensions de vapeur $\mathscr{P}^0$ et des coefficients d'activité γ^∞ (*fig.* 2).

Termes de perturbation P_i	Fonction correspondante
$P_i(I^A)$	$f_\tau(P^0_{x,r})$
$P_i(I^P)$	$f_\tau(P^0_{x,r}, \gamma^\infty_{x,r})$
ΔP_i	$\varphi_\tau(\gamma^\infty_{x,r})$
$\tau P_i(I_A)$	$f_\tau(P^0_{>C=C<,r}) - f_\tau(P^0_{>C-C<,r})$

Fig. 2. — Les termes de perturbation des corrélations de topologie-information obtenus lors du traitement d'indices de Kovats peuvent être exprimés en fonction des tensions de vapeur P^0 et des coefficients d'activité γ^∞ des alcénes considérés (X). [Ces dernières grandeurs sont définies par rapport aux *n*-alcanes de références (*r*).]

Les termes de perturbation $P_i(I^A)$ *et* $\tau P_i(I^A)$ *sont uniquement fonction* des tensions de vapeurs :

(7) $$P_i(I^A) = f_\tau(\mathscr{P}^0_{x,r}),$$

(8) $$\tau P_i(I^A) = f_\tau(\mathscr{P}^0_{>C=C<,r}) - f_\tau(\mathscr{P}^0_{>C-C<,r}),$$

ils sont caractéristiques du soluté (7) ou de la différence entre le soluté et son alcane isotopologue (8). Par contre, *les termes* de perturbation ΔP_i *rendent compte des interactions soluté-phase* stationnaire :

(9) $$\Delta P_i = \varphi_\tau(\gamma^\infty_{x,r}).$$

Les termes $P_i(I^P)$ expriment le comportement propre du soluté et ses interactions avec la phase stationnaire

(10) $$P_i(I^P) = f_\tau(\mathscr{P}^0_{x,r}, \gamma^\infty_{x,r}) \simeq P_i(I^A) + \Delta P_i .$$

Nous exploitons actuellement cette signification thermodynamique des termes de perturbation (P_i, ΔP_i, τP_i) des corrélations de topologie-information présentée à la figure 2, pour dégager les informations physico-chimiques concernant le comportement des solutés en chromatographie en phase gazeuse. Ces informations se situent pratiquement au niveau des atomes de carbone des composés et permettront d'étendre de façon appréciable l'aptitude prévisionnelle de ces corrélations.

(*) Séance du 2 juin 1975.

(1) La grandeur τ I que nous proposons est égale à la différence d'indice entre un soluté et l'alcane de même topologie (4).

(2) E. KOVATS, in *Advances in Chromatography*, J. C. GIDDINGS et R. A. KELLER, M. Dekker, New York, vol. 1, 1965, 229.

(3) D. A. TOURRES, *J. of Chromatog.*, 30, 1967, p. 357.

(4) La grandeur τI proposée ici peut, dans certains cas particuliers être confondue avec le « facteur d'homéomorphisme » de SCHOMBURG, *J. Chrom. Science*, 11, 1973, p. 151).

(5) J. BONASTRE et P. GRENIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1395.

(6) J. E. DUBOIS et J. CHRÉTIEN (à paraître).

(7) (*a*) L. ROHRSCHNEIDER, dans *Advances in Chromatography* par J. C. GIDDINGS et R. A. KELLER, chez M. Dekker, New York, 1967, vol. 4, p. 333.; (*b*) J. KRUPCIK, O. LISKA et L. SOJAK, *J. Chromatogr.*, 51, 1970, p. 119.

(8) J. E. DUBOIS et J. CHRETIEN, *J. Chromatogr. Sci.* 12, 1974, p. 811.

(9) D'après des valeurs publiées par le G.A.M.S.

Laboratoire de Chimie organique physique
de l'Université de Paris VII,
laboratoire associé au C. N. R. S.,
1, *rue Guy-de-la-Brosse,*
75005 *Paris.*

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Substitutions nucléophiles de la pyridine catalysées par les ions* OH^-. Note (*) de MM. **Joël Lelièvre, René Gaboriaud** et **Robert Schaal**, présentée par M. Paul Laffitte.

La transformation des halogéno-1 dinitro-2.4 benzène en ion dinitro -2.4 phénylpyridinium est catalysée par les ions OH^-. La réaction s'effectue en deux étapes dont la première correspond à la complexation lente du dérivé halogénè par la pyridine. Ce composé se transforme ensuite rapidement sous l'action des ions OH^-. Les deux étapes peuvent être séparées par introduction des réactifs à des temps différents ce qui permet de déterminer toutes les constantes de vitesse.

Les substitutions nucléophiles de divers composés aromatiques par des amines (B) ont fait l'objet d'un grand nombre d'études au cours desquelles l'existence de deux complexes intermédiaires σ a été prouvée par différentes méthodes ([1]). Le mécanisme réactionnel qui en a été déduit peut être résumé de la façon suivante : les réactifs forment d'abord un complexe d'addition σ zwittérionique (Z) qui, par perte d'un proton, conduit au deuxième complexe (I) et le produit final se forme ensuite par éjection du groupement substituable. L'équilibre acide-base : (Z)/(I) lie la cinétique globale à l'acidité du milieu et nous avons étudié antérieurement l'influence du pH et des solvants sur cette réaction en choisissant comme nucléophile (B) l'aniline et quelques uns de ses dérivés substitués [([2]), ([3])].

Le mécanisme précédent ne peut être conservé intégralement lorsque la base (B) est une amine tertiaire puisqu'en l'absence d'hydrogène lié à l'azote l'étape d'échange protonique ne peut plus avoir lieu. La réaction s'effectue d'ailleurs beaucoup plus lentement et nécessite l'intervention d'une deuxième base. L'addition de faibles quantités de pyridine (Py) à des solutions aqueuses d'halogéno-1 dinitro-2.4 benzène (XDNB) (solutions incolores) ne produit aucune variation du spectre observable de ces solutions même si le mélange est conservé pendant plusieurs heures. Cependant, l'addition ultérieure de soude à ces mélanges provoque l'apparition immédiate d'une coloration violette intense correspondant au zwittérion ($DNPPyOH^{+-}$) qui résulte de l'attaque du dinitro-2.4 phénylpyridinium ($DNPPy^+$) par les ions OH^-. L'ion $DNPPy^+$ est, en effet, beaucoup plus acide que les dérivés neutres du dinitro-1.3 benzène et la figure 1 montre l'équilibre de formation du zwittérion ($DNPPyOCH_3^{+-}$) selon l'équilibre réversible : $DNPPy^+ + OCH_3^- \rightleftarrows DNPPyOCH_3^{+-}$ dans un solvant mixte eau-méthanol comportant 16,4 % de CH_3OH (en masse). La présence du substituant pyridinium renforce considérablement l'acidité « antibasique » par rapport au dinitrobenzène et le pK_a mesuré dans les conditions précédentes vaut $pK_a = 11{,}86$ à $t = 20°C$. La mesure de cette acidité en milieu aqueux ne peut être effectuée de la même manière car les sels de $DNPPy^+$, très peu solubles, précipitent même aux très faibles concentrations utilisées en spectrophotométrie.

Dans le cas des dérivés dinitrohalogénés, le processus réactionnel comporterait la formation initiale (lente) d'un complexe d'addition incolore (XDNB, Py) avec la pyridine dans lequel la résonance benzénique n'est pas altérée et qui ne doit donc pas être confondu avec les complexes σ précédemment signalés. Cette complexation, dont nous étudions d'autres exemples au laboratoire, ne modifie que très faiblement le spectre d'absorption des composés nitro aromatiques mais augmente leur acidité et, en particulier, leur tendance à former des complexes σ (analogues aux complexes de

« Meisenheimer ») avec les anions OH^- ou RO^-. La présence de ces complexes peut être révélée simplement par addition de bases fortes ce qui conduit à la formation immédiate et réversible de cyclohexadiènates fortement colorés. Dans le cas des dérivés halogénés, nous supposons que ces espèces sont extrêmement instables et se transforment immédiatement en ions de charge inférieure par éjection du groupement substituable (X^-) immédiatement remplacé par une liaison covalente avec l'azote pyridinique. Le schéma global serait donc :

$$\mathrm{XDNB + Py} \underset{}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{(XDNB, Py)} \xrightarrow{k_2(OH^-)} \mathrm{X^- + DNPPyOH^{+-}}$$

$$\mathrm{XDNB + Py} \xrightarrow{k_3(OH^-)} \mathrm{(NO_2)_2C_6H_3O^-} \leftarrow \mathrm{DNPPy^+ + OH^-} \overset{K}{\rightleftharpoons} \mathrm{DNPPyOH^{+-}}$$

et, en faisant abstraction des substituants $-NO_2$, la deuxième étape pourrait être représentée de la manière suivante :

$$\mathrm{C_6H_5(X)\cdots Py + OH^- \rightleftharpoons \underset{(\alpha)}{C_6H_5(X)(OH)\cdots Py} \xrightarrow[\text{rapide}]{\text{très}} C_6H_5(Py^+)(OH) + X^-}$$

qui implique le rôle catalytique des ions RO^- dans la formation des sels de pyridinium (on peut d'ailleurs penser que la perte d'aromaticité qui résulte de la formation du complexe α favorise le changement de structure transitoire du carbone 1 de sp_2 à sp_3 ce qui permet le transfert de l'électron de l'azote à l'halogène). Diverses autres propriétés nous conduisent à proposer la représentation précédente où la pyridine serait liée par transfert de charge au carbone 1 du cycle benzénique; entre autres le fait que la complexation inhibe l'attaque de ces dérivés halogénés, habituellement rapide, par l'aniline ([4]).

Les expériences cinétiques ont été effectuées avec un spectrophotomètre à flux stoppé en utilisant des concentrations en dérivé halogéné très faibles vis à vis de celles des autres réactifs (OH^- et Py) de façon à obtenir une dégénérescence des lois cinétiques. Les résultats obtenus dans le cas du fluoro-1 dinitro-2.4 benzène (FDNB) sont les suivants :

1° En mélangeant des solutions de FDNB préalablement « vieillies » en présence de pyridine avec des quantités égales de solutions de soude à titre constant, les cinétiques d'apparition rapide du composé violet sont toutes identiques quelle que soit la concentration en pyridine (comprise entre 0,2 et 0,004 M). La réaction est donc d'ordre 0 par rapport à la pyridine et dans nos conditions expérimentales, le complexe (FDNB, Py) est totalement formé. Le développement des enregistrements cinétiques montre que les courbes obtenues correspondent toutes à des réactions du pseudo-premier ordre.

2° Lorsque, dans les conditions précédentes, on fait varier la concentration b en ions OH^-, les constantes de vitesse apparentes λ varient proportionnellement à b. La réaction est donc également du premier ordre par rapport aux ions OH^- et la valeur

constante du rapport λ/b fournit la constante de vitesse k_2 ($k_2 = 770 \text{ mol}^{-1}.l^{+1}.s^{-1}$ à 20°C pour FDNB).

3° Lorsque l'on dispose dans l'appareil une solution fraîchement préparée de FDNB en présence de pyridine d'une part et, d'autre part, une solution de soude, les mélanges effectués à des instants différents donnent une succession de courbes (*fig.* 2) qui correspondent toutes à la même valeur de λ et montrent que la formation progressive du complexe (FDNB, Py) peut être révélée par sa transformation en $DNPPyOH^{+-}$. La quantité de produit formée à chaque instant (indiquée par les portions horizontales de chaque courbe) peut donc être connue et les valeurs expérimentales montrent que la cinétique correspondante est du premier ordre par rapport au FDNB (constante apparente λ').

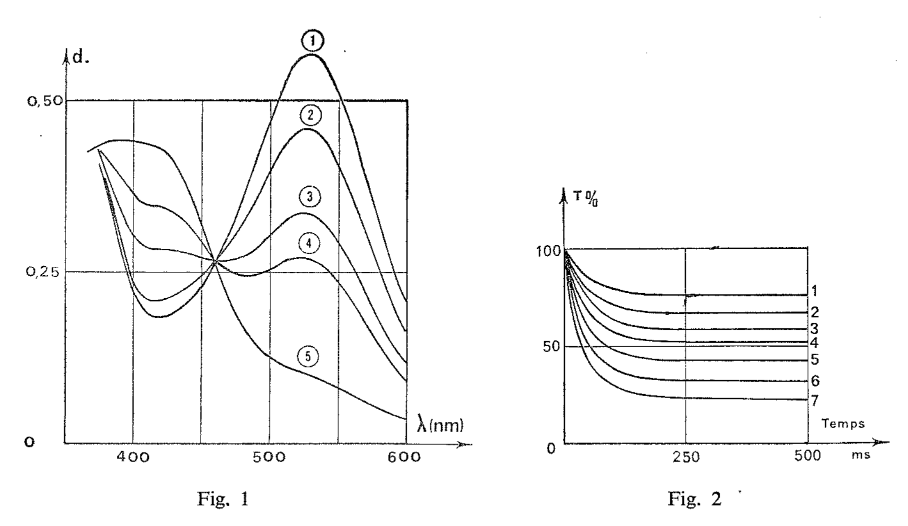


Fig. 1

Fig. 2

Fig. 1 — Étude spectrophotométrique de l'ionisation de l'ion $DNPPy^+$ en présence de base dans un solvant mixte eau-méthanol à 16,4 % de CH_3OH. Concentrations successives en base: 10^{-1}, 8.10^{-3}, 5.10^{-3}, 2.10^{-3}, 10^{-3} mol.l^{-1} (courbes 1 à 5), $t = 20$°C.

Fig. 2 — Action d'une même solution de soude sur le mélange FDNB/Py à divers instants après préparation. Les variations rapides de transmission T % à travers la solution montrent la transformation du complexe (FDNB, Py) déjà formé en $DNPPyOH^{+-}$ ($\lambda = 530$ nm, $t = 20$°C, Py = 0,12 mol.l^{-1}, $(OH^-) = 5.10^{-2}$ mol.l^{-1}). Les courbes (1 à 7) ont été relevées successivement 5, 8, 11, 15, 22, 32, 46 mn après mélange.

4° En renouvelant l'expérience précédente avec diverses concentrations en pyridine (comprises entre 0,4 et 0,12 M) on constate que le rapport λ'/(Py) est constant et la réaction est donc également du premier ordre par rapport à la pyridine. On en déduit la constante de vitesse k_1 qui vaut $k_1 = 3,8.10^{-3} \text{ mol}^{-1}.l^{+1}.s^{-1}$ pour le FDNB en solution aqueuse à 20°C.

Les constatations précédentes permettent d'établir sans ambiguïté le mécanisme global de la réaction. Les solutions finales se décolorent très lentement car les sels de Py^+, en présence d'ions OH^-, s'hydrolysent pour donner les phénates correspondants. Ces sels peuvent être isolés après acidification des solutions finales mais il est alors préférable d'utiliser un solvant comme le méthanol dans lequel les dérivés halogénés du dinitro-2.4 benzène sont beaucoup plus solubles. L'attaque directe des halogéno-1 dinitro-2.4 benzène

par un mélange OH^-/Py peut conduire lentement à la formation des ions violets $DNPPyOH^{+-}$ mais, comme la vitesse v_1 est alors limitante, il y a généralement compétition avec la réaction des ions OH^- sur XDNB car la constante k_3 est supérieure à k_1 ($k_3 = 8{,}5.10^{-2}\ mol^{-1}.l^{+1}.s^{-1}$ pour FDNB à 20°C).

La réaction de la pyridine sur le chloro-1 trinitro-2.4.6 benzène (PiCl) s'effectue par un mécanisme analogue. Toutefois la présence d'un troisième substituant $-NO_2$ augmente sensiblement l'acidité et la réactivité des diverses espèces ce qui implique quelques propriétés supplémentaires :

1° Les ions OH^- créés par la réaction de la pyridine sur l'eau suffisent, dans ce cas, pour catalyser la transformation en zwittérion ($TNPPyOH^{+-}$) dérivant du trinitro-2.4.6 phénylpyridinium ($TNPPy^+$) et il faut tamponner à des pH assez bas pour éviter la transformation du complexe (PiCl, Py).

2° Aux pH élevés, il intervient un nouvel équilibre :

$$TNPPyOH^{+-} + OH^- \rightleftarrows TNPPy\,(OH)_2^{+--}.$$

L'anion ainsi formé est plus stable et sa transformation ultérieure en ion picrate plus difficile bien que la teneur en OH^- soit alors assez élevée. Ses solutions sont jaunes ($\lambda_{max} = 360$ nm) et le spectre d'absorption observé s'apparente à ceux déjà connus des dianions « de Meisenheimer »; on peut donc lui supposer une structure symétrique (fixation de l'ion OH^- sur le troisième carbone non nitré).

(*) Séance du 9 juin 1975.

(1) M. J. Strauss, *Chem. Rev.*, 70, 1970, p. 667.
(2) J. Lelievre, R. Gaboriand et R. Schaal, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1780.
(3) J. Lelievre, P. Letellier et R. Gaboriaud, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 748.
(4) J. Lelievre, *Thèse* 3e *Cycle* Paris, 1973.

Physicochimie des Solutions,
E.N.S.C.P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75231 *Paris Cedex* 05.

CATALYSE. — *Caractérisation par spectrométrie Mössbauer de catalyseurs platine-étain déposés sur alumine.* Note (*) de MM. **Robert Bacaud, Paul Bussière, François Figueras** et **Jean-Paul Mathieu**, transmise par M. Louis Néel.

Au cours des traitements thermiques de préparation, les catalyseurs Pt-Sn déposés sur alumine perdent du tiers à la moitié de l'étain engagé, le reste se retrouvant à l'état de SnO_2. La réduction n'atteint que les deux tiers de cet oxyde en présence d'un nombre d'atomes de platine voisin de celui de l'étain. Avec trois fois plus de platine tout le SnO_2 est réduit. Les formes réduites sont différentes dans les deux cas.

L'activité hydrogénante et hydroréformante des catalyseurs platine-étain déposés sur alumine a été récemment interprêtée en leur attribuant des taux de réduction par l'hydrogène variables suivant la teneur en platine, ce que suggérait une étude volumétrique basée

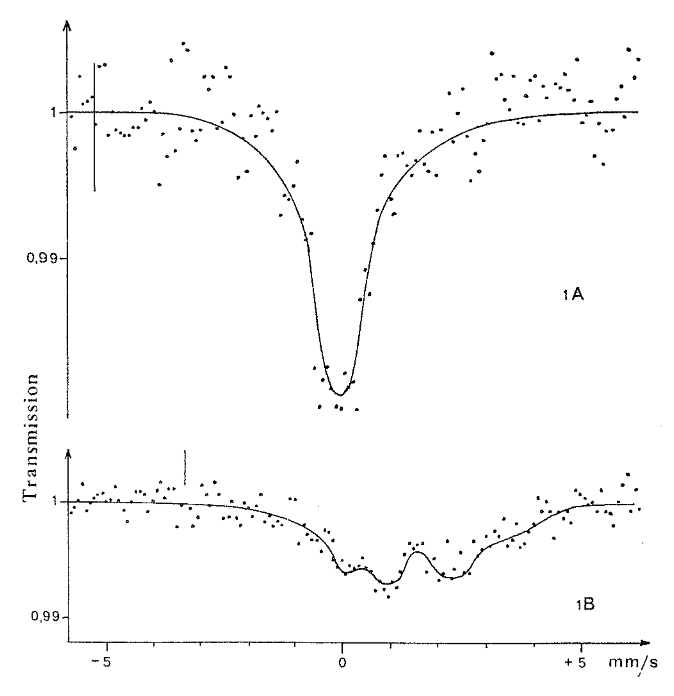


Fig. 1. — Catalyseur PtSn-Al_2O_3, teneurs pondérales 0,31 % de platine et 0,33 % d'étain. Spectres RGN à température ambiante : 1 A avant réduction, 1 B après réduction. Épaisseur totale de l'échantillon : 33,6 mg.cm^{-2}.

sur des hypothèses très vraisemblables (1). Nous avons entrepris une étude directe du degré d'oxydation de l'étain dans ces solides par spectrométrie Mössbauer (ou résonance gamma nucléaire) d'absorption. Les catalyseurs ont été préparés d'après le protocole décrit par la Compagnie française de Raffinage (2) : imprégnation d'une alumine Degussa 110/C par une solution de $SnCl_2$ en milieu HCl, évaporation de la solution, séchage à 110°C puis calcination sous air à 400°C pendant 4 h. Le solide ainsi obtenu est ensuite imprégné

par une solution d'acide chloroplatinique, séché et à nouveau calciné 4 h à 400°C. Certains catalyseurs n'ont pas subi la seconde calcination. On effectuait enfin la réduction par un courant d'hydrogène à 500°C durant **1 h.**

Les figures ci-après montrent les spectres RGN obtenus à l'aide d'une source de $Ba^{119m}SnO_3$. La figure 1 concerne les solides destinés à préparer un catalyseur à 0,31 % en poids de platine et 0,5 % en étain. Le spectre 1 A est pris à température ambiante avant

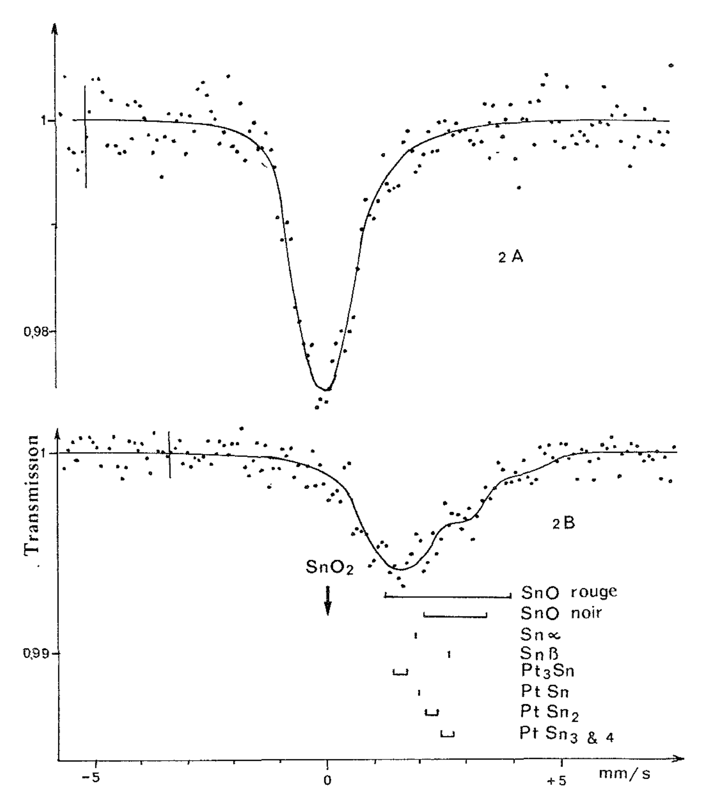


Fig. 2. — Catalyseur $PtSn\text{-}Al_2O_3$, teneurs pondérales 1,0 % de platine et 0,34 % d'étain. Spectres RGN à température ambiante : 2 A avant réduction, 2 B après réduction. Epaisseur totale de l'échantillon : 59 $mg.cm^{-2}$.

la réduction, il a exactement la position et la forme de celui d'un absorbant SnO_2 pris sur le même appareillage. Par comparaison avec le spectre RGN d'un autre échantillon, où l'étain a été dosé par radioactivation neutronique non destructive, on trouve qu'il contient 0,33 % en poids d'étain au lieu de 0,5 % attendu; le solide a donc perdu un tiers de son étain au cours du traitement thermique de préparation. Le spectres 1 B a été pris après réduction, l'échantillon restant sous hydrogène, à température ambiante. Il indique un résidu important de SnO_2, environ 30 %, à côté de formes réduites. La figure 2 concerne les solides destinés à préparer un catalyseur à 1 % en poids de platine et 0,5 % d'étain. Le spectre 2 A attribuable à SnO_2 seul, correspond à une teneur en étain de 0,34 %. Après réduction on obtient le spectre 2 B, qui ne montre pratiquement plus de SnO_2,

mais seulement la présence d'espèces réduites. Celles-ci sont d'ailleurs différentes de celles du catalyseur peu riche en platine, puisqu'on observe un maximum d'absorption important sur le spectre 2 B, à l'emplacement d'un minimum du spectre 1 B et réciproquement. La figure 2 comporte une récapitulation des raies Mössbauer de l'étain métallique et des SnO ([3]) ainsi que des alliages Pt-Sn [([4]), ([5])], mais on ne doit pas rejeter la possibilité de modifications apportées par l'état de division des solides. Le spectre 1 B nous paraît comporter des contributions importantes de SnO et des alliages à faible teneur en platine. Le spectre 2 B est renforcé en alliages de forte teneur en platine. L'étain métallique éventuel ne peut pas apparaître sur ces spectres à température ambiante, à cause de son faible facteur de Lamb-Mössbauer.

La présence effective des alliages dans les deux cas explique la différence d'activité catalytique observée, puisque les déplacements isomériques sont interprêtés comme liés au remplissement de la bande *d* du platine par les électrons 5 *s* de l'étain ([3]). Le catalyseur qui contient le moins de platine est celui où cet élément est allié au plus grand nombre d'atomes d'étain, et c'est celui qui donne la plus faible activité catalytique initiale en hydrogénation tout en manifestant une affinité pour l'hydrogène semblable à celle du catalyseur le plus riche en platine ([1]).

M. Jacques Chappert, chef du Groupe des Interactions hyperfines du C. E. N. G., a apporté son soutien à ces recherches et de fructueuses discussions.

(*) Séance du 28 avril 1975.

(1) R. Bacaud et F. Figueras, *Simposio Iberoamericano de Catalisis*, décembre 1974 (sous presse).
(2) Brevet Ger. offen. 2 006 414, 1970, C.F.R.
(3) N. N. Greenwood et T. C. Gibb, *Mössbauer Spectroscopy*, Chapman et Hall, London, 1971, p. 371.
(4) C. R. Kanekar, K. P. Rao et V. U. S. Rao, *Phys. Lett.*, 19, 1965, p. 95.
(5) V. A. Bryukhanov, N. N. Delyagin, R. N. Kuz'min et V. S. Shpinel, *Zh. Eksper. Theor. Fiz.*, 46, 1964, p. 1996.

Centre d'Études nucléaires de Grenoble,
DRF/Groupe des Interactions hyperfines,
B. P. 85, Centre de Tri,
38041 *Grenoble Cedex.*

et

Institut de Recherches sur la Catalyse
du C. N. R. S.
39, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69626 *Villeurbanne.*

ÉLECTROCHIMIE. – *Intervention des phénomènes de surface, lors de la réduction de nitrobenzènes substitués dans des milieux eau-éthanol.* Note (*) de MM. **Philippe Boudeville**, **André Darchen** et **Daniel Peltier**, présentée par M. Gaston Charlot.

Le paramètre ρ de la relation de Hammett, appliquée aux potentiels de demi-vague des nitrobenzènes substitués, varie avec la composition du solvant : pH de la solution d'électrolyte-support et teneur en éthanol. L'interprétation proposée relie ces phénomènes aux variations correspondantes de l'adsorption de l'éthanol.

La relation de Hammett s'applique, dans un grand nombre de cas ([1]), aux potentiels de demi-vague des polarogrammes, suivant l'expression

$$E^{X}_{1/2}-E^{H}_{1/2} = \rho\sigma_{X}.$$

Toutes choses égales par ailleurs, elle permet, dans une série donnée de composés, de déduire de la valeur bien connue du paramètre σ_X relatif à un substituant, la position probable de la vague correspondante.

Inversement, pour un groupement électroactif donné, la mesure de la différence $E^{X}_{1/2}-E^{H}_{1/2}$, supposée linéaire en fonction de σ_X, devrait conduire à une valeur de ρ caractéristique du milieu : température, composition, pH, etc. [([1]) à ([4])]. A cet égard, les solvants mixtes hydroalcooliques méritent une attention particulière, étant donné leur utilisation fréquente en polarographie des substances organiques.

Les milieux éthanoliques ont déjà été envisagés, dans le cas de mécanismes indépendants du pH ([5]). Nous avons repris leur étude en choisissant pour substrats une série de onze nitrobenzènes substitués (X = H; SO_2CH_3; CN; CO_2CH_3; Cl et CH_3; chacun de ces substituants étant situé en méta ou para du groupe électroactif). Les résultats qui suivent sont relatifs à la première vague de réduction, à 4 F par mole, dans des milieux de pH compris approximativement entre 0 et 10; en effet, en milieu de pH > 10 environ, le $E_{1/2}$ d'un nitrobenzène devient indépendant du pH [([4]), ([6])] et la vague n'est plus à 4 F par mole. Les solutions utilisées sont indiquées en légende de la figure 1; la concentration en substrat est 10^{-4} mole.l^{-1}; la température 25 ± 0,2°C; la période de chute des gouttes est voisine de 6 s.

Les mesures ont d'abord été effectuées dans des milieux aqueux exempts d'éthanol. Dans le domaine envisagé, les variations de $E^{X}_{1/2}$ en fonction du pH sont souvent représentées [([2]), ([5]), ([7])] par deux portions de droites, de pentes légèrement différentes (entre 0,04 et 0,08 V par unité pH), et qui dépendent d'ailleurs de la nature de X. Pour chaque valeur du pH, les paramètres ρ sont calculés en utilisant la méthode des moindres carrés. Le coefficient de corrélation linéaire ($r \geqq 0,87$) est un peu meilleur en choisissant comme caractéristiques des substituants les grandeurs σ^{-}_{X} [([1]), ([8])], plutôt que les grandeurs σ_X. Les valeurs statistiques de $E^{H}_{1/2}$ conduisent alors à une droite unique de pente $dE^{H}_{1/2}/d\,\mathrm{pH} = -0,053$ V par unité pH. Les valeurs de ρ pour différents pH sont indiquées sur la figure 1 (% d'éthanol = 0).

Les concentrations des solutions hydroalcooliques des nitrobenzènes sont également ajustées à 10^{-4} mole.l^{-1}. L'étude du déplacement des $E_{1/2}$ des polarogrammes en fonction du pH de la solution ne conduit à aucune conclusion certaine, en raison des

nombreux phénomènes que provoque l'addition d'éthanol ([5]) : variations des potentiels de jonction, du potentiel ψ, de la constante diélectrique, etc. Par contre, l'analyse des variations de ρ en fonction de la teneur du milieu en éthanol, pour différents électrolytes-

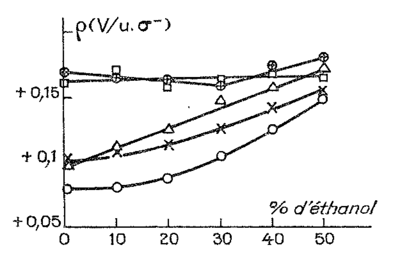


Fig. 1. — Variation de ρ en fonction de la teneur du milieu en éthanol (en volume), pour différents pH de la solution aqueuse d'électrolyte-support.

Électrolytes : ○ H_2SO_4 0,5 N ; × CH_2ClCO_2H 0,5 M-$NaCH_2ClCO_2$ 0,5 M ; △ CH_3CO_2H 0,5 M-$NaCH_3CO_2$ 0,5 M ; □ NaH_2PO_4 M/6-Na_2HPO_4 M/6 ; ⊕ NH_3, H_2O M-$(NH_4)_2SO_4$ 0,5 M.

supports, peut apporter des renseignements intéressants puisque l'on attend, *a priori*, que les conditions expérimentales restent identiques pour tous les composés de la série étudiée. Comme en milieu aqueux, les corrélations sont meilleures lorsqu'on utilise les valeurs σ_X^-; elles sont un peu moins bonnes lorsque la teneur en alcool augmente mais les coefficients de corrélation linéaire restent toujours supérieurs à 0,90. Les résultats sont représentés sur la figure 1 : les valeurs de ρ dépendent d'autant plus de la teneur en éthanol que le milieu est plus acide; par comparaison avec les milieux aqueux, l'augmentation du pourcentage d'éthanol atténue les variations de ρ avec le pH. A titre indicatif, nous donnons dans le tableau joint les valeurs statistiques de $E_{1/2}^H$ dans les différents milieux étudiés.

TABLEAU

Valeurs statistiques, changées de signe, de $E_{1/2}^H$ (en mV ECS).

pH de la fraction aqueuse.... % d'éthanol dans le milieu	0,3	2,85	4,75	7,20	9,25
0	71	212	289	410	538
10	86	229	321	466	579
20	98	251	359	519	611
30	117	278	409	579	641
40	146	323	460	628	673
50	175	373	517	657	699

Discussion. — Tous les calculs ont été effectués dans l'hypothèse où les paramètres σ^- ne dépendent pas de la composition du milieu. Dans cette intention, nous avons évité les substituants tels que NH_2, CO_2H, OH, qu'avaient utilisés Stradyn' et Kravis ([3]); bien que ces auteurs aient tenu compte des corrections nécessaires, leurs résultats numériques s'écartent notablement des nôtres, peut-être en raison des différences dans la composition des tampons choisis et dans les périodes de chute des gouttes (τ = 0,25 s).

Les variations de ρ peuvent alors s'interpréter qualitativement de deux façons :

1. Si l'on suppose, avec Stradyn' et Kravis, que les conditions à l'électrode, pour une composition donnée du solvant, sont identiques pour tous les composés d'une même série, une proportion élevée d'éthanol dans le milieu facilite la désorption du dépolarisant et défavorise donc sa protonation et, par suite, sa réduction [9]. D'après ces auteurs, l'augmentation de ρ avec le pourcentage d'éthanol s'expliquerait par une influence polarisante du substituant plus grande dans la molécule libre que dans la molécule adsorbée; mais on comprend mal, dans ces conditions, le fait que ρ reste constant lorsque le milieu aqueux d'origine est neutre ou légèrement basique (*fig.* 1).

2. Nos résultats nous conduisent à formuler l'hypothèse que les conditions à l'électrode dépendent du substituant, par l'intermédiaire du potentiel auquel intervient la réduction du nitrobenzène considéré.

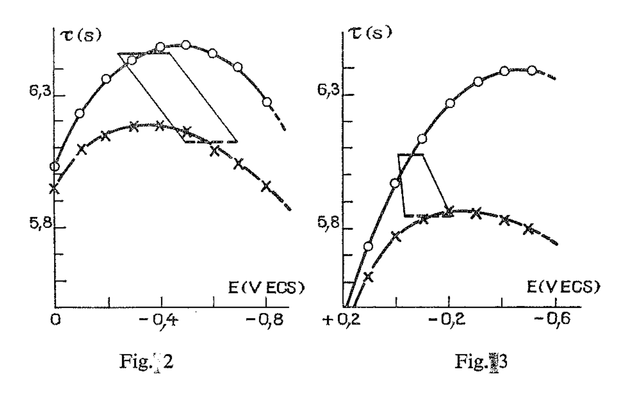


Fig. 2. — Courbes électrocapillaires. Tampon phosphate de pH 7,2 : o seul ; × en présence d'éthanol à 50 %. Les traits horizontaux représentent l'étendue de l'échelle des $E^X_{1/2}$ dans les milieux envisagés.

Fig. 3. — Courbes électrocapillaires (o H_2SO_4 0,5 N ; × en présence d'éthanol à 50 %) et échelles des $E^X_{1/2}$.

Le tracé des courbes électrocapillaires, pour les milieux de différentes teneurs en alcool, montre que l'adsorption de l'éthanol est maximale au voisinage du maximum électrocapillaire (M.E.C.), quel que soit le pH de la solution-support. Si la réduction des nitrobenzènes s'effectue dans la région du M.E.C., où l'adsorption de l'éthanol dépend peu du potentiel [cas des milieux neutres ou légèrement basiques (*fig.* 2)], l'étendue de l'échelle des $E^X_{1/2}$ ne dépend pratiquement pas du pourcentage d'alcool dans le solvant : il en résulte l'invariance de ρ (*fig.* 1).

Pour les pH acides, la réduction, en milieu aqueux, s'effectue à des potentiels qui correspondent à la partie anodique de la courbe électrocapillaire; l'adsorption de l'éthanol dépend alors beaucoup du potentiel (*fig.* 3). Lorsque le substituant est accepteur, $E^X_{1/2}$ est très éloigné du M.E.C. et sa position change peu par addition de quantités croissantes d'éthanol; ces propositions sont d'autant moins valables que le substituant X devient moins accepteur. Par suite, l'étendue de l'échelle des $E^X_{1/2}$ et le terme ρ augmentent avec le pourcentage d'éthanol.

Par comparaison entre les figures 2 et 3, la dilatation de l'échelle des $E^X_{1/2}$ due à une proportion donnée d'éthanol est plus grande lorsque le milieu est acide : en conséquence (*fig.* 1), les variations de ρ avec la teneur en alcool sont bien fonction du pH de la solution-support. Bien que ces variations apparaissent à première vue comme dépendant des conditions volumiques, il semble clair que les conditions de surface jouent finalement un rôle essentiel.

D'ailleurs, si l'éthanol est remplacé par un alcool plus adsorbé ([10]), ces conditions de surface peuvent devenir prépondérantes : les mêmes déplacements de $E^H_{1/2}$ (0,1 V si l'électrolyte-support est H_2SO_4 0,5 N) sont obtenus pour des milieux à 50 % d'éthanol, 30 % d'isopropanol, 10 % d'isobutanol ou 1 % seulement d'alcool isoamylique ([2]).

(*) Séance du 9 juin 1975.

([1]) P. ZUMAN, *Substituent effects in organic polarography*, Plenum Press, New York, 1967.
([2]) P. BOUDEVILLE, *Thèse* 3e *cycle*, Rennes, 1972.
([3]) J. P. STRADYN' et I. J. KRAVIS, *Elektrokhimija*, 6, 1970, p. 110.
([4]) M. PERSON, *Thèse*, Dijon, 1964.
([5]) R. ALBUQUERQUE, *Thèse d'Université*, Dijon, 1969.
([6]) B. KASTENING et L. HOLLECK, *Z. Elektrochem.*, 64, 1960, p. 823.
([7]) M. HEYROVSKY et S. VAVRICKA, *J. Electroanal. Chem.*, 36, 1972, p. 223.
([8]) A. DARCHEN et P. BOUDEVILLE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 3809.
([9]) S. G. MAIRANOVSKY, *Catalytic and Kinetic Waves in Polarography*, Plenum Press, New York, 1968.
([10]) B. J. PIERSMA, dans E. GILEADI, *Electrosorption*, Plenum Press, New York, 1967, p. 19.

Laboratoire d'Électrochimie,
Université de Rennes (Beaulieu),
avenue du Général-Leclerc,
35031 *Rennes Cedex.*

CHIMIE MOLÉCULAIRE. — *Aziridines X — Étude du vibrateur NH en spectrométrie infrarouge dans quelques bicycloaziridines et leurs homologues deutériés.* Note (*) de

Mme **Raymonde Mathis**, MM. **Robert Martino**, **André Lopez** et **Armand Lattes**, présentée par M. Jean Lecomte.

Dans les bicycloaziridines étudiées le doublet de l'azote se place du côté le plus encombré c'est-à-dire en position endo par rapport au cyclane.

Dans des travaux antérieurs [(1), (2) et (3)] consacrés à l'étude des vibrations de valence ν_{NH} et ν_{ND} d'aziridines secondaires C-alkylées et C-arylées, nous avons mis en évidence les invertomères d'énergies différentes pouvant exister lorsque l'aziridine considérée est substituée dissymétriquement sur les atomes de carbone, par rapport au plan du cycle.

L'intervertomère majoritaire était toujours celui pour lequel le proton (N) H *est situé du côté du cycle le moins encombré.*

Les aziridines étudiées ici sont des aziridines bicycliques de type azabicycloheptane (I à V) et azabicyclohexane (VI et VII) et leurs homologues N deutériés (I' à VII'). Nous prendrons comme référence dans nos raisonnements les aziridines C alkylées ou C arylées précédemment étudiées (VIII à XIII).

$R_1 = R_2 = H$ VI,
$R_1 = CH_3;\ R_2 = H$ VII,

$R_1 = R_2 = H$ I,
$R_1 = CH_3;\ R_2 = H$ II,
$R_1 = R_2 = CH_3$ III,
$R_1 = C_6H_5 - CH_2;\ R_2 = H$ IV,
$R_1 = C_6H_5;\ R_2 = H$ V,

$R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$ VIII,
$R_1 = CH_3;\ R_2 = R_3 = R_4 = H$ IX,
$R_1 = R_3 = CH_3;\ R_2 = R_4 = H$ X,
$R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = CH_3$ XI,
$R_1 = CH_2C_6H_5;\ R_2 = R_3 = R_4 = H$ XII,
$R_1 = C_6H_5;\ R_2 = R_3 = R_4 = H$ XIII.

On a mesuré à l'aide d'un spectrographe « Perkin Elmer » modèle 125, les nombres d'ondes $\nu_{0\text{-}1}$, $\nu_{0\text{-}2}$, $\nu_{0\text{-}3}$ (NH) des composés I à VII en solution dans le tétrachlorure de carbone anhydre et à l'état condensé pour I, I', II, II', VI et VII. Les anharmonicités mécaniques ($\Delta\nu_{1\text{-}2} = \nu_{0\text{-}1} - \nu_{0\text{-}2/2}$ et $\Delta\nu_{2\text{-}3} = \nu_{0\text{-}2/2} - \nu_{0\text{-}3/3}$) et les grandeurs correspondantes pour ND (composés I' à VII'). Les résultats sont rassemblés dans le tableau. On rappelle sur ce tableau comme termes de comparaison les grandeurs correspondantes pour les aziridines VIII à XIII.

A. A l'état condensé les aziridines bicycliques montrent une bande d'absorption ν_{NH} (ass) à 3 250 cm^{-1} [2 430 pour ND (ass)], c'est-à-dire sensiblement à la même fréquence que les aziridines monocycliques. Il semble donc que l'encombrement du cycle n'ait pas d'effet sur les liaisons NH ... N (ND ... N) de ces composés.

TABLEAU

Fréquence des vibrateurs NH dans les aziridines I à XIII.

	État condensé					En solution dans CCl_4											
						ν_{0-1} Environnement										$\Delta\nu_{1-2}$ $\Delta\nu_{2-3}$ pour chaque NH	
Composé	ν_{0-1}	ν_{0-2}	ν_{0-3}	$\Delta\nu_{1-2}$	$\Delta\nu_{2-3}$	H + H	H + CH_3	CH_3 + CH_3	H + benzyl	Cycle	H + Φ	Bande « ass »	Bande de combinaison	ν_{0-2} (*)	ν_{0-3} (*)	$\Delta\nu_{1-2}$	$\Delta\nu_{2-3}$
I	3 250	6 460	9 420	20	83,5	3 322 *i*	–	–	–	3 300 *f*	–	–	3 380	6 472 *i* 6 437 *f*	9 456 9 415	86 81,5	84 80,2
II	3 250	6 431	9 401	34,5	82	–	3 306	–	–	3 298 ?	–	–	3 385	6 438	9 412	79	79,7
III	–	–	–	–	–	–	–	3 291	–	3 296	–	–	3 315 3 380	6 422	9 393	81	79,3
IV	–	–	–	–	–	–	–	–	3 302 *f*	–	–	3 289 *i*	3 350 3 380	6 434 *i* 6 406 *f*	9 405 –	85 86	81,5 –
V	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	3 305	–	3 387	6 444	9 427	83	80
VI	3 250	–	–	–	–	3 316	–	–	–	–	–	–	3 340 3 356	6 463	9 452	85	80,8
VII	3 250	6 432	9 413	34	79	–	3 303	–	–	–	–	–	3 371	6 441	9 419	83,5	79,3
I′	2 435	4 828	–	21	–	2 464	–	–	–	2 449	–	–	2 435	4 841 4 809	7 129	43,5 43,5	44,2 –
II′	2 428	–	–	–	–	–	2 453	–	–	–	–	–	2 485 2 510	4 814	7 083	46,5	46,3
III′	–	–	–	–	–	–	–	2 446	–	–	–	–	2 421	4 800	7 082	46	39,5
IV′	–	–	–	–	–	–	–	–	2 448	–	–	2 440	–	4 808 4 786	– –	44 47,5	– –
V′	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	2 452	–	–	4 816	–	44	–
VI′	–	–	–	–	–	2 456	–	–	–	–	–	–	2 442	4 833	–	39,5	–
VII′	–	–	–	–	–	–	2 451	–	–	–	–	–	–	4 816	7 075	41,5	43,8
VIII	3 245	6 470	9 470	10	78,5	3 324	–	–	–	–	–	–	3 370 3 410	6 486	9 489	82	80
IX	3 240	6 460	9 450	10	80	3 322	3 306	–	–	–	–	–	3 370	6 479 6 449	9 470 9 418	83,5 81,5	83 82
X	3 240	6 442	9 420	19	81	–	3 307	–	–	–	–	–	3 370	6 448	9 428	83	81,5
XI	3 245	6 407	9 375	41	78,5	–	–	3 290	–	–	–	–	3 360 3 430	6 415	9 380	82,5	81
XII	–	–	–	–	–	3 325	–	–	3 306	–	–	3 292	3 390	6 485 6 444	9 477 9 418	82,5 84	83,5 84
XIII	3 250	6 365	9 415	21	80,5	3 328	–	–	–	–	3 309	–	3 385 3 440	6 491 6 454	9 483 9 429	82,5 82	84,5 84

(*) Pour des raisons de présentation ν_{0-2} et ν_{0-3} sont données sur une colonne; une même disposition que pour ν_{0-1}, tenant compte de l'environnement, aurait pu être adoptée. *i*, bande intense. *f*, bande faible.

B. Les nombres d'ondes observés dans CCl_4 sont également tout à fait comparables à ceux qui avaient été observés pour l'aziridine et ses dérivés C alkylés. Il en est de même des anharmonicités $\Delta\nu_{1-2}$, $\Delta\nu_{2-3}$.

C. Les deux dérivés de type bicyclohexane VI, VII, montrent une bande unique pour le vibrateur NH, que ce soit au niveau fondamental ou au niveau des deux premières harmoniques.

Pour le composé VI, la bande à 3 316 cm^{-1} correspond à une position *cis* de (N) H par rapport aux deux protons du cycle aziridine (*cf.* VIII) et, pour VII, la bande à 3 304 correspond à un vibrateur NH environné par un proton et un méthyle (*cf.* IX et X).

Dans les deux cas, le doublet de l'azote se place préférentiellement du côté du cycle à cinq chaînons.

D. Les cinq composés de type bicycloheptane montrent une ou deux bandes NH (et ND) pour laquelle on peut raisonner ainsi :

a. Pour I et III, une des deux bandes correspond exactement à celles observées respectivement pour IX et XI. Dans chaque cas l'invertomère majoritaire a son doublet du côté du cycle à six chaînons.

b. L'interprétation des spectres infrarouges de II, IV et V est moins évidente.

Pour II et V, on observe apparemment une seule bande ν_{NH} (ou ν_{ND}) : cependant, une étude à l'analyseur de courbe (4) de la bande NH du composé II ne permet de retrouver le profil « aziridine » qu'en introduisant une bande de faible intensité à 3 296 cm^{-1}.

On peut penser que pour ces deux composés la bande ν_{NH} observée est l'enveloppe de deux bandes de nombres d'ondes très voisins, correspondant aux deux environnements H + CH_3 (ou C_6H_5) et le cycle (*cf.* I, IX et VIII) le doublet étant préférentiellement chaque fois du côté du cycle.

c. Le composé IV se comporte comme les aziridines C benzylées étudiées précédemment (4). L'absorption au niveau fondamental se traduit par une bande intense flanquée d'un épaulement vers les nombres d'ondes élevés pour le vibrateur NH (ou ND). La bande intense est vraisemblablement une bande associée intramoléculairement NH ... π ou ND ... π; il lui correspond une bande harmonique de faible intensité et une anharmonicité différente de celle d'une bande NH libre. Ceci est en accord avec les observations d'autres auteurs (5).

Par contre à la bande NH ou ND de faible intensité correspond la bande harmonique la plus importante. Nous pourrions faire les mêmes remarques qu'en (*b*) : cette bande est l'enveloppe de deux bandes NH : la forme majoritaire a son doublet du côté du cycle (*cf.* XII).

E. Conclusion. — Il semble donc possible de généraliser aux aziridines de type bicyclo les remarques faites sur les aziridines C alkylées et C arylées :

Quand il existe deux invertomères possibles : l'invertomère majoritaire (le seul décelable dans les composés aza-6 bicyclo [3.1.0.] hexane) est *toujours celui pour lequel le doublet de l'azote est en position syn par rapport au cycle accolé à l'aziridine, c'est-à-dire du côté le plus encombré.*

L'effet d'abaissement des maximums d'absorption NH ou ND, par rapport à ceux de l'aziridine, dû à la présence d'un groupement cyclohexyle en jonction bicyclo avec le cycle aziridine, est intermédiaire entre ceux compris entre un environnement

H + R (R = CH_3, C_6H_5) et un environnement CH_3+CH_3. D'autre part, la largeur de bande à mi-hauteur NH ou ND est plus importante que la séparation théorique, entre les deux maximums d'absorption; pour les composés II, IV, V, il semble donc logique de ne pas pouvoir observer clairement deux vibrateurs NH correspondant aux deux invertomères d'énergies différentes et le spectre sera plus difficile à analyser qu'en série aliphatique.

Enfin en étudiant le composé III, nous pouvons dire que l'encombrement du cycle doit être voisin de celui imposé par deux méthyles en cis sur le cycle aziridine.

(*) Séance du 5 mai 1975.

(1) A. Lattes, R. Martino et R. Mathis, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 49.

(2) R. Mathis, R. Martino, A. Lattes, *Spectrochim. Acta*, 30 A, 1974, p. 713.

(3) R. Martino, R. Mathis, F. Imberlin et A. Lattes, *Spectrochim. Acta*, 30 A, 1974, p. 741.

(4) F. Imberlin, *Doctorat de spécialité* n° 1472, Toulouse, 1973.

(5) (*a*) M. C. Bernard-Houplain et C. Sandorfy, *J. Chem. Phys.*, 56, 1972, p. 3412; (*b*) M. C. Bernard-Houplain, G. Belanger et C. Sandorfy, *J. Chem. Phys.*, 57, 1972, p. 530; (*c*) M. C. Bernard-Houplain et C. Sandorfy, *Canad. J. Chem.*, 51, 1973, p. 1075.

R. M. :
Laboratoire des Hétérocycles
du Phosphore et de l'Azote
(Chimie physique II);
R. M., A. L. et A. L. :
Laboratoire des Composés azotés polyfonctionnels,
E. R. A. n° 264,
Université Paul-Sabatier,
31077 *Toulouse Cedex.*

CHIMIE DES SOLIDES. — *Sur les propriétés électriques de* TiO_2 *à haute température.* Note (*) de MM. **Paul Godé, Jean-Pierre Pélegrin** et **Jean-Jacques Oehlig**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs étudient les lois de variations isothermes de la résistance électrique R et du coefficient de pouvoir thermoélectrique α du rutile en fonction de la pression d'oxygène p_{O_2}. A température donnée et pour une même p_{O_2}, ils observent simultanément une valeur maximale de R et un changement de signe de α; ils concluent à l'existence d'une transition « semi-conduction de type $p \leftrightarrow$ semi-conduction de type n » aux conditions expérimentales suivantes [1 200 K; $10^{-2,10}$ atm], [1 250 K; $10^{-1,30}$ atm] et [1 300 K; $10^{-0,68}$ atm]. Dans le domaine des plus faibles pressions d'oxygène, ils confirment l'existence d'une semi-conduction n pure et optent pour l'hypothèse de défauts interstitiels $Ti_i^{····}$.

Le dioxyde de titane est habituellement classé parmi les composés non stœchiométriques possédant une semi-conduction unique de type n. Il existe cependant des désaccords entre auteurs quant aux travaux concernant les propriétés physicochimiques de TiO_2; ceci se traduit au niveau des théories sur les défauts de réseau, par deux hypothèses : ions $Ti_i^{····}$ interstitiels [(1) à (3)] ou lacunes d'oxygène $V_0^{\times}$ [(4) à (6)]. Ces divergences proviennent vraisemblablement de difficultés rencontrées lors de la détermination précise des pressions partielles d'oxygène dans la zône de stabilité de l'oxyde comprise entre 1 et 10^{-22} atm à 1 200 K (7); nous pensons avoir résolu ce problème de façon satisfaisante [(8) à (10)] et avons repris l'étude des propriétés électriques de TiO_2.

Nos mesures ont été effectuées sur des échantillons polycristallins réalisés par oxydation d'un empilement de rubans métalliques (11); nous atteignons de cette façon des résistances électriques suffisamment basses pour effectuer des mesures correctes de d. d. p. vers les p_{O_2} élevées où la conductivité électrique est très faible. C'est dans ce domaine (de 1 à 10^{-12} atm à 1 200 K) que nous avons représenté les lois de variations isothermes de la résistance électrique R et du coefficient de pouvoir thermoélectrique α du rutile en fonction de la pression partielle d'oxygène d'équilibre, dans les diagrammes ($\log R$, $\log p_{O_2}$) et (α, $\log p_{O_2}$) des figures 1 et 2. L'allure et l'interprétation des courbes étant identiques aux diverses températures, nous nous bornerons à discuter des résultats obtenus à 1 200 K; ils mettent en évidence les points suivants :

— $10^{-12} < p_{O_2} < 10^{-4,5}$ atm.

Les droites suivent les lois $\log R = 1/m . \text{Log}\, p_{O_2} + \text{Cte}$ et $\alpha = -2,3.k/e.m \log p_{O_2} + \text{Cte}$, avec $m = -5,0$; cette valeur est en accord avec la présence de défauts ponctuels $T_i^{····}$ en solution idéale dans le réseau et responsables du caractère n de TiO_2.

— $10^{-4,5} < p_{O_2} < 1$ atm.

La résistance électrique R admet un maximum pour $p_{O_2} = 10^{-2,1}$ atm et simultanément le coefficient de p. t. e. α s'annule. Ce phénomène, non encore signalé, correspond à une transition type $p \leftrightarrow$ type n analogue à celle constatée pour le protoxyde de manganèse [(9), (12)]. Nous l'avions alors justifié en assimilant l'agglomérat d'oxyde à l'association de générateurs α_n et α_p, de résistance interne R_n et R_p, montés en opposition et représentatifs de type n et p purs; il doit en être de même dans le cas présent, mais le manque de données « côté p » rend délicat tout développement quantitatif.

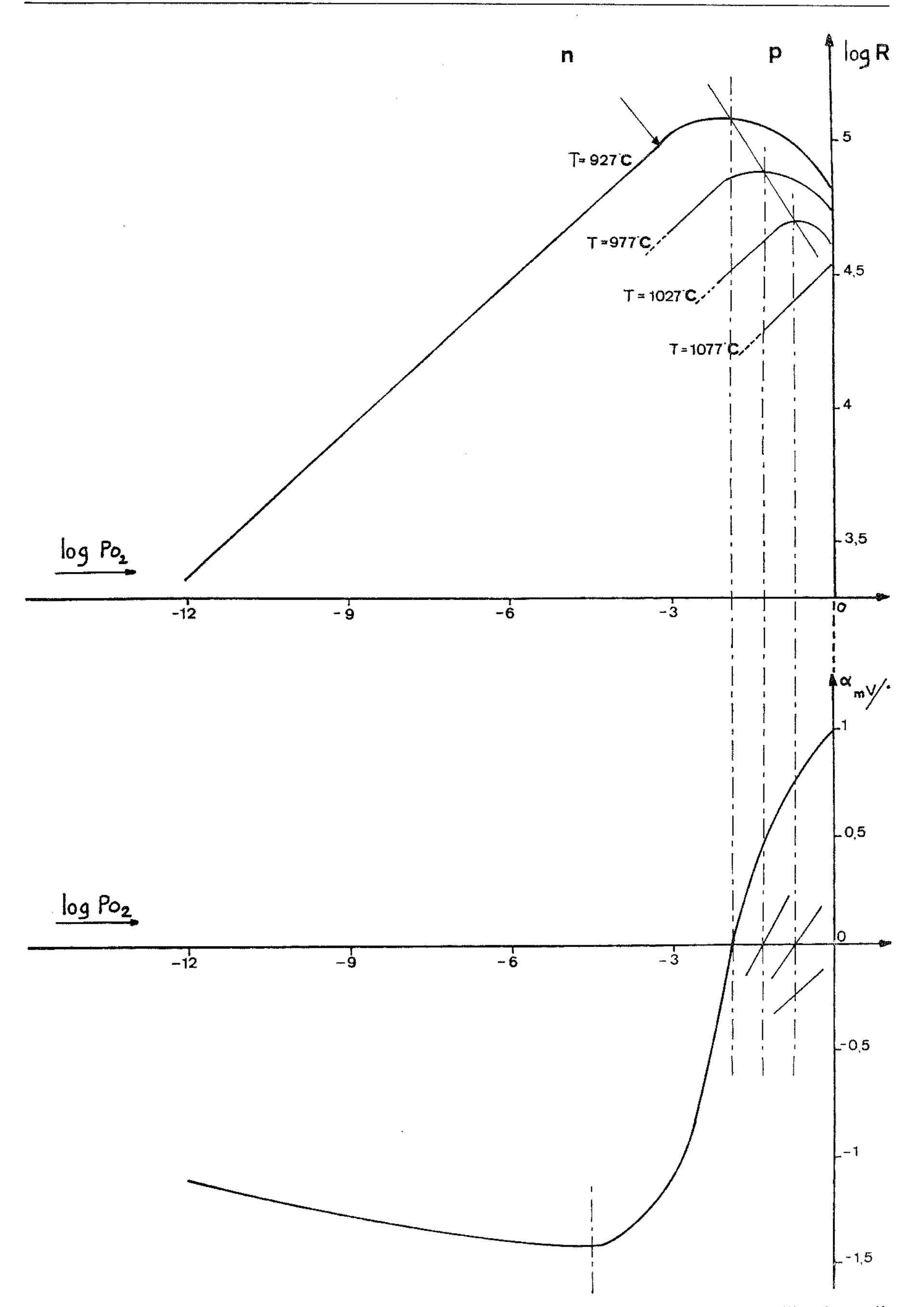


Fig. 1. — Variations isothermes de la résistance électrique d'un échantillon polycristallin de rutile en fonction de la pression partielle d'oxygène d'équilibre.

Fig. 2. — Variations isothermes du coefficient de p. t. e. du rutile en fonction de la pression partielle d'oxygène d'équilibre.

Nous terminerons en insistant sur le fait que les précédentes conclusions sont à rapprocher de celles faites pour les oxydes MnO, CoO, NiO ([10]) pris dans des conditions équivalentes du point de vue composition chimique, c'est à dire pour de faibles écarts à la stoechiométrie. Dans une prochaine publication, nous examinerons l'ensemble de nos résultats dans la totalité du domaine d'existence de l'oxyde de titane.

(*) Séance du 2 juin 1975.

([1]) P. ASSAYAG et coll., *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1212.
([2]) J. YAHIA, *Phys. Rev.* 130, n° 5, 1963, p. 1711.
([3]) D. S. TANNHAUSER, *Solid State Comm.*, 1, 1963, p. 223.
([4]) P. KOFSTAD, *J. Phys. Chem. Solids*, 23, 1962, p. 1579.
([5]) J.-P. DELAMIRE, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1290.
([6]) K. SEIP FORLAND, *Acta Chem. Scand.*, 18, 1964, p. 1267.
([7]) J. F. ELLIOTT et M. GLEISER, *Thermochemistry for Steekmaking*, Addison, Wesley Publishing Company, Inc. London, England.
([8]) A. DUQUESNOY et F. MARION, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 77.
([9]) A. DUQUESNOY, *Thèse*, Lille, 1966.
([10]) J. J. OEHLIG, *Thèse*, Amiens, 1974.
([11]) P. GODE, *Thèse de 3e cycle*, Amiens, 1975.
([12]) H. LE BRUSQ, J. J. OEHLIG et F. MARION, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 965.

Laboratoire des Matériaux semi-conducteurs,
U. E. R. Sciences exactes et naturelles d'Amiens,
33, *rue Saint-Leu,*
80000 *Amiens.*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Contraintes permettant de déformer un cristal de structure cubique à faces centrées suivant deux systèmes de glissement intervenant simultanément. Application à l'aluminium.* Note (*) de MM. **François Guise** et **Claude Goux**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans les métaux de structure c. f. c., le glissement dans une direction quelconque d'un plan { 111 } n'a jamais fait l'objet d'études appronfondies. La loi de la cision critique concerne le glissement dans une direction ⟨ 011 ⟩. Pour une direction quelconque, elle conduit à des conclusions que des expériences de cisaillement sur des monocristaux d'aluminium n'ont pas vérifiées. En particulier, les contraintes nécessaires pour déformer un cristal par glissement dans deux sens opposés d'une même direction sont en général différentes. A chaque direction de glissement dans un plan { 111 } correspondent des contraintes particulières qui ne se déduisent pas simplement des lois du glissement dans les directions ⟨ 011 ⟩.

Dans le cas général, la déformation plastique par glissement d'un cristal métallique de structure c. f. c. met en jeu plusieurs systèmes de glissement qui interviennent simultanément et c'est seulement dans des conditions très particulières qu'un seul système se manifestera. Pourtant, ce dernier cas est pratiquement le seul qui ait été pris en considération dans les études fondamentales, expérimentales ou théoriques, de la déformation par glissement et les lois du glissement multiple n'ont pas fait l'objet de recherches approfondies.

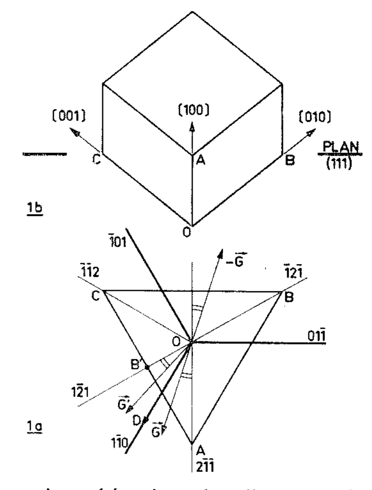


Fig. 1. — Représentation schématique des glissements dans le plan (111).

On a toujours considéré que la loi de Schmid et Boas décrivait avec une précision suffisante les conditions d'apparition du glissement selon une direction et un plan de glissement.

D'après cette loi, le glissement survient, au cours d'un essai mécanique uniaxial, lorsque la cision sur le plan cristallographique considéré, selon la direction du glissement, atteint une valeur critique indépendante de l'orientation de l'axe de sollicitation par rapport au réseau [1].

Du fait de l'imprécision sur la mesure de cette cision critique τ_c, la loi de Schmid et Boas ne serait vérifiée qu'avec une précision de 10 % ([2]). Les nombreux écarts à cette loi qui ont été signalés depuis plusieurs années sont expliqués le plus souvent par la difficulté que l'on rencontre pour déceler le début de la déformation plastique. Cependant, cette interprétation n'est pas entièrement satisfaisante, et il semble de plus en plus probable que si, dans bien des cas, la loi de Schmid et Boas peut rendre compte du début de la déformation, elle doive être abandonnée dans le cas général.

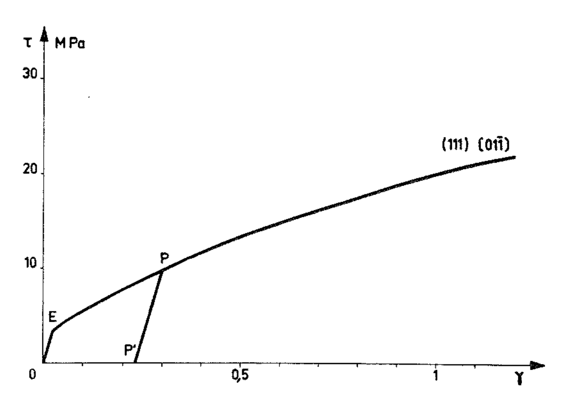


Fig. 2. — Allure d'une courbe expérimentale de cisaillement relative à un cristal d'aluminium : cas du glissement parallèle à [01$\bar{1}$] dans le plan (111).

Il ressort de précédentes Notes [([3]), ([4])] que, par exemple dans le cas d'un métal de structure c. f. c., la déformation plastique homogène d'un cristal se ramène, en général, à quatre cisaillements homogènes, chacun de ceux-ci étant défini par un plan de glissement { 111 } et, dans ce plan, par une direction de glissement quelconque mais bien déterminée.

Le schéma de la figure 1 *a* montre diverses directions de glissement dans le plan (111) matérialisé par la section ABC du cube représenté en élévation dans la figure 1 *b*. Tous les cas possibles de glissement seront obtenus lorsque la direction de glissement **G** balaiera un angle de 60° par exemple entre **OB**′ et **OA**. A cet égard, il y a lieu d'observer que sauf pour les directions de type ⟨ 011 ⟩, les glissements définis par **G** et −**G** ne sont pas équivalents : en dehors d'une analyse plus complète, il suffit de remarquer, dans la figure 1 *a*, que les vecteurs **G** et −**G** ne sont pas placés de manières équivalentes par rapport au triangle ABC. La même figure montre toutefois que si **G**′ est symétrique de **G** par rapport à [110], les cisaillements définis par −**G** et **G**′ sont équivalents. On obtiendra donc tous les cisaillements possibles en faisant varier **G** dans un angle de 30°, par exemple entre **OA** et **OD**, mais en étudiant dans chaque cas les cisaillements définis par **G** et −**G**.

Dans le cas particulier des directions ⟨ 112 ⟩, les deux types de cisaillements sont couramment qualifiés de cisaillements « dans le sens du maclage » (S. M.) ou dans le sens inverse du maclage (I. M.). En effet, si l'on examine de manière plus précise les cisaillements définis, à titre d'exemple, par et [$\bar{2}$11] [2$\bar{1}\bar{1}$], on constate que le premier transforme le cristal en son symétrique par rapport au plan (111) lorsque le module de cisaillement est de $\sqrt{2}/4$, le cristal initial et son transformé se trouvent alors en position de macle.

Dans des expériences qui n'avaient pas initialement pour objet l'étude de la déformation plastique, nous avons été amenés à soumettre des monocristaux d'aluminium à des cisaillements analogues à ceux que nous venons de décrire ([5]).

L'allure des courbes expérimentales de cisaillement est représentée dans la figure 2. Lorsque le cisaillement est effectué suivant un système de glissement, on enregistre directement, après transformation de la courbe effort-déformation en courbe cision-cisaillement, les valeurs correspondant à une déformation pure. Cette courbe peut donc servir de réfé-

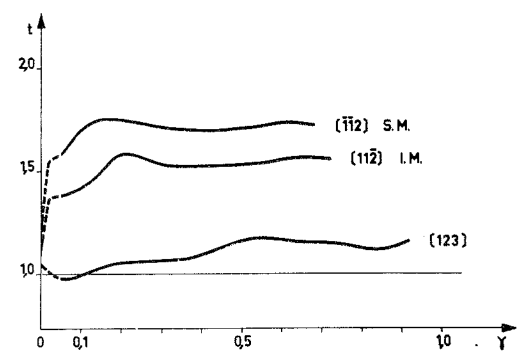


Fig. 3. — Courbes $t(\gamma)$ pour diverses directions de glissement.

N. B. : du fait d'une erreur de transcription, il faut permuter S. M. et I. M.

rence pour l'étude des combinaisons de systèmes de glissement, de manière à éliminer divers effets parasites et à comparer les courbes relatives à diverses directions de cisaillement rapportées au système de glissement le plus sollicité. Pour cela, chaque courbe expérimentale cision-cisaillement a été utilisée pour calculer la courbe cision-cisaillement correspondant au système de glissement de direction $\langle 011 \rangle$ le plus sollicité dans l'essai en cause. Ensuite, à partir de chaque point P de cette courbe, que l'on peut qualifier de résolue, on a déterminé comme dans la figure 2 :

— le glissement $\gamma = OP'$ en traçant la droite PP' parallèle à OE;

— le rapport $t = \tau_{pqr}/\tau_{011}$ des cisions τ_{pqr} et τ_{011} correspondant à une même valeur du glissement γ dans la direction $\mathbf{G}_{pqr}$ et $\mathbf{G}_{011}$ respectivement.

La figure 3 montre les résultats obtenus pour $\mathbf{G}_{112}$ dans les deux cas S. M. et I. M., ainsi que pour une direction $\mathbf{G}_{123}$. On constate que, dans l'ensemble, si l'on met à part les valeurs faibles de γ, les rapports t varient peu. Dans la mesure où la cision critique τ_0 relative au glissement suivant $\langle 011 \rangle$ est bien définie, on peut déterminer les valeurs de la cision critique pour les diverses directions de glissement du plan (111) de deux manières différentes : soit en prenant les valeurs expérimentales mesurées, soit en extrapolant pour $\gamma = 0$ les différentes courbes.

Il est difficile de préciser laquelle des deux méthodes conduit aux valeurs les plus sûres. Quoi qu'il en soit, les résultats obtenus sont peu compatibles avec l'hypothèse de glissements indépendants suivant les directions $\langle 011 \rangle$. D'une part en effet le rapport est de 1,05 à 1,1 pour la direction de glissement $\langle 123 \rangle$, d'autre part et surtout le glissement dans la direction $\langle 112 \rangle$ conduit à deux valeurs extrapolées de t, différentes, de l'ordre de 1,5 et 1,7 alors que dans les trois cas on devrait obtenir une valeur unique égale à 1.

Nous pensons donc que l'hypothèse de glissements indépendants doit être rejetée et qu'à chaque direction de glissement dans le plan $\{ 111 \}$ on doit faire correspondre une cision particulière, bien déterminée par sa direction (qui n'est pas en général celle du glissement) et par son intensité.

(*) Séance du 5 mai 1975.

(1) E. Schmid et W. Boas, *Plasticity of Crystals*, Chapman and Hall, Londres, 1968.
(2) B. Jaoul, *Étude de la plasticité et application aux métaux*, Dunod, Paris, 1965, p. 285.
(3) C. Goux, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 1327.
(4) G. Goux, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 1445.
(5) F. Guise et C. Goux, *Mém. Sc. Rev. Mét.* (à paraître).

École nationale supérieure des Mines de Saint-Étienne,
Département de Métallurgie,
158 *bis, Cours Fauriel,*
42023 *Saint-Étienne Cedex.*

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Influence de l'homogénéité macromoléculaire et du degré de polymérisation sur la constante de Huggins.* Note (*) de

Mme **Anne-Marie Meffroy-Biget**, MM. **Ander Unanue** et **Pierre Stevenoot**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans cette Note nous mettons en évidence l'influence de l'homogénéité macromoléculaire et du degré de polymérisation $\overline{\mathrm{DP}}$ sur la constante k' de Huggins [1], *k' décroît quand* $\overline{\mathrm{DP}}$ *croît.* Cette variation est d'autant plus sensible que l'on descend dans l'échelle des faibles $\overline{\mathrm{DP}}$ et que le degré d'homogénéité macromoléculaire est plus grand. Le système acétate de polyvinyle acétone à 25° C donne pour k' une variation de 0,59 à 0,38 si $50 < \overline{\mathrm{DP}} < 180$ après trois tours de fractionnement pour la méthode *en triangle* [[2], [3]] et 1,54 à 0,34 avec des échantillons isomacromoléculaires obtenus après sept tours [4] pour $18 < \overline{\mathrm{DP}} < 225$.

Après avoir précisé la valeur prise pour la constante k' de Huggins [[1], [5]] nous donnerons les valeurs numériques obtenues pour k' avec le système acétate de polyvinyle acétone à 25°C quand nous faisons varier, d'une part le degré d'homogénéité macromoléculaire et d'autre part le degré de polymérisation $\overline{\mathrm{DP}}$.

1. LA CONSTANTE k' DE HUGGINS. — La constante k' s'introduit dans la théorie de Huggins et conduit à la relation :

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = |\eta| \sum_{i=0}^{i=\infty} k'^i |\eta|^i c^i, \tag{1}$$

où

c est la concentration de la solution en polymère exprimée en gramme par décilitre.

$\eta_{sp} = (\eta - \eta_0)/\eta_0$ est la viscosité spécifique, nombre sans dimension; η la viscosité de la solution, η_0 celle du solvant.

η_{sp}/c nombre viscométrique inverse d'une concentration comme sa limite; $|\eta|$ nombre viscométrique, limite atteinte quand la concentration c tend vers zéro, comme cela ressort de l'examen de la relation (1).

En fait, on substitue souvent à (1) une relation approchée (2)

$$\frac{\eta_{sp}}{c} \simeq |\eta| [1 + k'_c |\eta| c], \tag{2}$$

où l'on néglige le reste de la série [6] :

$$|\eta| \sum_{i=2}^{i=\infty} k'^i |\eta|^i c^i, \tag{3}$$

en sorte que k'_c obtenu à partie de la relation (2) est en fait fonction de la concentration puisque dépendant de la somme négligée, elle-même fonction de c, d'où l'appellation k'_c; nous prendrons alors pour k' la limite de k'_c quand c tend vers zéro :

$$k' = \lim_{c=0} (k'_c), \tag{4}$$

k' ne peut être obtenu de façon simple à partir du couple de valeurs expérimentales c et η_{sp}, c'est pourquoi nous avons préféré à la relation approchée (2) la relation équivalente de Schult-Blaschke ([7]) :

$$(5)\qquad \frac{\eta_{sp}}{c} = |\eta|.|1+k_{SB}\,\eta_{sp}| \quad \Leftrightarrow \quad \frac{|\eta|}{1-k'|\eta|c}.$$

(*a*) (*b*)

(5 *b*) n'est autre que la forme non développée de (1), c'est aussi la relation expérimentale de Fikentcher Mark ([8]) en posant $k' = \mathrm{I}/\mathrm{K}_F$.

En divisant membre à membre la relation (5 *a*) par le produit $|\eta|\,\eta_{sp}$ nous obtenons la représentation linéaire d'Heller ([9]) reprise récemment par Rodriguez ([10]) :

$$(6)\qquad \frac{1}{\eta_{sp}} = \frac{1}{|\eta|}\,\frac{1}{c} - k',$$

où k' de Huggins est identique à k_{SB} de Schult-Blaschke, $1/\mathrm{K}_F$ de Finkentcher Mark et k_{Hell} de Heller ([6]).

k' est obtenu par extrapolation graphique et $|\eta|$ par le calcul. Nous pouvons contrôler expérimentalement la validité de la relation (6). En fait, si η_{sp} et c sont connus avec une erreur relative inférieure à 0,5 %, nous pouvons espérer obtenir $|\eta|$ avec une erreur de 1 % et limiter à 2 % l'erreur sur k', des détails seront donnés par ailleurs ([11]).

2. Influence de l'homogénéité macromoléculaire et du degré de polymérisation sur la constante k' de Huggins. — Au début du siècle Einstein ([12]) a calculé k' dans le cas du monomère, $\overline{\mathrm{DP}} = 1$ et a trouvé :

$$(7)\qquad k'_{\overline{\mathrm{DP}}=1} = 2.$$

En général dans le domaine de $\overline{\mathrm{DP}}$ expérimenté, les auteurs s'accordent à penser que les variations observées pour k' sont comparables aux erreurs expérimentales en sorte qu'il est difficile de préciser le sens de cette variation [([13]), ([14])]; toutefois, Berry ([15]) a mis en évidence que dans un domaine de $\overline{\mathrm{DP}}$ situé entre le seuil d'apparition des propriétés mécaniques [([16]), ([17])], et l'état *macromoléculaire proprement dit, k' diminuait quand* $\overline{\mathrm{DP}}$ *augmentait.* Cependant les variations restent faibles puisque comprises entre la limite supérieure 0,5, indépendante du système, et la limite inférieure, spécifique du système polymère solvant, comprise entre 0,2 et 0,45.

Jusqu'à présent aucune étude expérimentale n'a été entreprise pour faire le lien entre le calcul théorique d'Einstein ([12]) concernant le *monomère* et l'état *macromoléculaire* investigué par Berry ([15]). Cet état intermédiaire, que nous avons dénommé *état prémacromoléculaire* a été systématiquement étudié en partant du système de Moore ([18]) acétate de polyvinyle acétone 25°C, Moore et Murphy s'étant limités, comme Berry d'ailleurs, au seuil d'apparition des propriétés mécaniques, soit à un $\overline{\mathrm{DP}}$ compris entre 100 et 500.

La vérification expérimentale de la théorie de Flory ([19]) reliant ce nombre viscosimétrique limite à la charge de rupture des films de polymères n'a pu être faite que sur des échantillons quasi isomacromoléculaires [([20]), ([21])]. Nous pensons donc que nous sommes confrontés aux mêmes difficultés et que l'influence de l'homogénéité macromoléculaire

est fondamentale dans l'étude de la variation de k' avec le $\overline{DP}$. C'est pourquoi nous insistons ici sur le rôle capital joué par l'indice de polydispersité I [22], rapport de la masse viscosimétrique $\overline{M}_w$ à la masse tonométrique $\overline{M}_t$ (la plus précise lorsqu'il s'agit de bas poids moléculaire).

$\overline{M}_w$ est obtenu par application de la relation de Mark-Houwink [23] :

$$|\eta| = K\overline{M}_w^{\alpha}, \tag{8}$$

après étalonnage pour déterminer K et α à 25°C : $K = 10^{-4}$ et $\alpha = 0,8$, chiffres très voisins de ceux obtenus par Dialer [24], $K = 0,99.10^{-4}$ et $\alpha = 0,75$ à 20°C.

Le degré de polymérisation $\overline{DP}$ est le quotient par $\overline{M}_w$ du motif monomère (87 pour notre système).

3. Résultats. — Ils sont obtenus avec des échantillons de degré d'homogénéité macromoléculaire croissant par la méthode de fractionnement *en triangle* [[2], [3]] en multipliant le nombre N de tours de fractionnement. C'est ainsi qu'après 3, 4 et 7 tours ces échantillons subissent respectivement 5, 7 ou 13 précipitations effectives contre 3, 6 ou 21 regroupements.

Si pour trois tours l'indice de polydispersité I est de l'ordre de 1,2 il est égal à $1 \pm 0,05$ après 4 tours et $1 \pm 0,02$ après 7 tours, nous atteignons alors la limite expérimentale de fractionnement et ces échantillons sont considérés comme *quasi isomacromoléculaires*.

Nous reportons dans les tableaux I, II et III, suivant le nombre N de tours de fractionnement, les valeurs du nombre viscosimétrique limite $|\eta|$, de $\overline{DP}$ et de k'.

Tableau I

N = 3

$\|\eta\|$....	0,0795	0,129	0,1625	0,1826	0,239
$\overline{DP}$....	48,5	89	118,5	137	192
k'.....	0,59	0,53	0,479	0,432	0,382

Tableau II

N = 4

$\|\eta\|$......	0,0660	0,1108	0,1159	0,1442	0,2008	0,2077	0,2856
$\overline{DP}$......	38,5	73,5	78	102	154,5	161	240
k'.......	1,13	0,55	0,53	0,495	0,408	0,38	0,38

Tableau III

N = 7

$\|\eta\|$.......	0,0370	0,0841	0,1128	0,1484	0,1552	0,1895	0,271
$\overline{DP}$.......	18,5	52	75	106	112	144	225
k'........	1,54	0,79	0,644	0,48	0,45	0,38	0,34

L'examen des trois tableaux montre que le sens de variation [25] de k' avec $\overline{DP}$ est celui obtenu par Berry [15] : *k' décroît quand $\overline{DP}$ croît.* Mais dans la zone de $\overline{DP}$ envisagée, *état prémacromoléculaire*, cette variation est beaucoup plus importante que celle observée par Berry [15] car les limites sont d'une part celles d'Einstein $k' = 2$ et d'autre part k'

de l'ordre de 0,5 (lorsqu'il arrive au seuil d'apparition des propriétés mécaniques) pour une variation de $\overline{DP}$ de 1 à 100 environ.

D'autres systèmes sont à l'étude, nous donnerons prochainement l'allure de la courbe $k' = f(\overline{DP})$ en précisant le rôle important joué par le coefficient α de la relation de Mark Houwink ([26]).

(*) Séance du 16 juin 1975.

([1]) M. L. Huggins, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 2716-2719.
([2]) A. M. Meffroy-Biget, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1707.
([3]) A. M. Meffroy-Biget, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 913.
([4]) P. Stevenoot, *Thèse Ingénieur C. N. A. M.*, 26 février 1974, Paris.
([5]) M. L. Huggins, *J. Phys. Chem*, 42, 1938, p. 911 ; 43, 1939, p. 4399.
([6]) A. M. Meffroy-Biget, *J. Pol. Sc.*, Physical section sent May 1975.
([7]) G. W. Schulz et F. Blaschke, *J. Prakt Chem.*, 158, 1941, p. 130-135.
([8]) H. Fikentcher et H. Mark, *Koll. Z.*, 49, 1930, p. 135.
([9]) W. Heller, *J. Colloid Sc.*, 9, 1954, p. 547-573.
([10]) F. Rodriguez, *J. Polymer Letters*, 10, 1972, p. 455-459.
([11]) A. M. Meffroy-Biget, P. Stevenoot et A. Unanue (Mémoire rédaction).
([12]) A. Einstein, *Ann. Phys.*, 19, 1906, p. 289 ; 34, 1911, p. 591.
([13]) R. Simha et J. L. Zakin, *J. Coll. Sc.*, 17, 1962, p. 270.
([14]) U. Lohmander et R. Stromberg, *Makromol. Chem.*, 72, 1964, p. 143.
([15]) J. C. Berry, *J. Chem. Phys.*, 46, 1967, p. 1339.
([16]) H. Mark, T. Alfrey et R. B. Mesrobian, *État actuel de la Chimie et de la Physique des Molécules géantes*, Masson, Paris, 1950.
([17]) P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell Univ. Press, Ithaca N. Y., 1953.
([18]) W. D. Moore et M. Murphy, *J. Polymer Sc.*, 56, 1962, p. 519-532.
([19]) P. J. Flory, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 2048.
([20]) A. M. Meffroy-Biget, *J. Chem. Phys.*, 55, 1958, p. 493-501.
([21]) A. M. Meffroy-Biget et A. Nicco, *J. Chim. Phys.*, 57, 1960, p. 393-408.
([22]) G. Beauvallet et P. Clement, *Bull. Soc. Chim.* 16, 1949, p. 1-14.
([23]) H. Mark, *Der Feste Korper*, H., Leipzig, 1938, p. 103 ; A. R. Houwink, *J. Prakt. Chem.*, 157, 1940, p. 15.
([24]) K. Dialer, *Makromol. Chem*, 37, 1960, p. 187.
([25]) G. Champetier et L. Monnerie, *Introduction à la Chimie macromoléculaire*, Masson, Paris, 1973, chap. IV, p. 238.
([26]) A. M. Meffroy-Biget, A. Unanue, M. S. Roudesli et P. Stevenoot *Comptes rendus*, 281, série C, 1975 (à paraître).

Faculté des Sciences et des Techniques de Rouen,
76130 *Mont-Saint-Aignan.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Relations physico-chimiques au cours du phénomène d'échange d'ions sur les copolymères acryliques réticulés par des restes glycoliques de différentes longueurs.* Note (*) de M. **François Henry**, présentée par M. Georges Champetier.

La détermination du facteur de séparation et de la cinétique d'échange d'ions a été entreprise sur une série de résines acryliques dont la capacité et le taux de réticulation ont été maintenus sensiblement constants. Il est possible de mettre en évidence l'influence de la longueur et de la nature de l'agent de réticulation. La rigidité du réticulant se manifeste nettement.

L'étude d'échange d'ions dans des résines de type acrylique, en fonction de la nature et de la longueur du réticulant nous a amené à effectuer la synthèse de diacrylates d'ω-glycols de longueurs différentes ([1]) puis d'insérer ces agents de réticulation dans des résines acryliques à base d'acide acrylique et d'acrylate de méthyle dont on a maintenu sensiblement constants, la capacité d'échange et le taux de réticulation ([2]). Dans de telles conditions, les seules variables sont la longueur et la nature des agents de pontage. Nous avons alors déterminé pour chacune de nos résines.

1° Les facteurs de séparation par une série d'ions donnés à pH constant,

2° La cinétique d'échange pour chacun de ces ions.

Principe de la méthode et mode opératoire. — Maintenir un pH constant dans une suspension de résine, suppose une mesure potentiométrique.

En effet si la réaction d'échange suivante :

$$n\,\overline{\mathrm{RH}}+\mathrm{M(OH)}_n \rightleftarrows \mathrm{R}_n\mathrm{M}+n\,\mathrm{H_2O}$$

se déroulait ainsi, le pH de la solution extérieure à la résine devrait rester voisin de la neutralité.

Dans la méthode utilisée, un appareillage approprié maintient automatiquement le pH constant dans la suspension de résine par introduction d'une quantité d'hydroxyde de l'ion à échanger, en même temps que se déroule la réaction d'échange.

Ainsi, l'enregistrement en fonction du temps de la quantité d'hydroxyde versée permet de calculer sur une courbe d'allure asymptotique, le degré de saturation de la résine et la cinétique d'échange au pH imposé.

Un certain nombre d'études préliminaires nous ont permis de fixer les conditions opératoires suivantes :

Dans un bécher contenant 90 cm^3 d'eau distillée, une suspension de résine d'environ 0,1 g, de granulométrie comprise entre 200 et 300 μ, est maintenue à pH = 8 à la température d'environ 25°C et sous agitation constante. Les ions, sous forme de leur hydroxyde servant à l'échange sont Li^+, Na^+, Cs^+ d'une part, Sr^{2+} et Ca^{2+} d'autre part. Leur concentration est voisine de 4.10^{-2} N. Les expériences ont été effectuées sans chlorure ou avec chlorure de l'ion à échanger (10 cm^3 de chlorure 1 M).

Du degré de saturation α, on détermine le facteur de séparation S par la formule

$$S = \frac{[\overline{RM}][H^+]}{[\overline{RH}][M^+]},$$

$[\overline{RM}]$, concentration en milliéquivalents par gramme de résine sèche du cation fixé par la résine.

$[\overline{RH}]$, quantité de fonctions ionogènes non encore dissociées (en milliéquivalents par gramme de résine sèche).

$[H^+]$ et $[M^+]$, concentration en milliéquivalents par litre de solution extérieure à la résine.

En conséquence si :

$[\overline{RM}] = C_1$ et $\alpha = C_1/C_0$ (C_0 = capacité),

$$[\overline{RH}] = C_1 - C_0 \qquad \text{d'où} \quad \frac{[\overline{RM}]}{[\overline{RH}]} = \frac{C_1}{C_1 - C_0} = \frac{\alpha}{1-\alpha}.$$

Comme le pH est maintenu constant dans la solution extérieure à la résine $[H^+] = 10^{-pH}$ et comme $[M^{n+}] = [OH^-]$ (exprimés en équivalents ioniques)

$$[M^{n+}] = \frac{10^{-14}}{[H^+]} = 10^{-(14-pH)},$$

d'où, aussi bien pour un ion monovalent que bivalent :

$$S = \frac{[\overline{RM}]}{[\overline{RH}]}\frac{[H^+]}{[M^+]} = \frac{\alpha}{1-\alpha}\frac{10^{-pH}}{10^{-(14-pH)}} = \frac{\alpha}{1-\alpha}10^{(14-2pH)}.$$

Nous avons chiffré précédemment ([2]) pour chacune de nos résines la capacité maximale d'échange d'ions (Co), dans les conditions habituelles.

Remarque. — Pour toutes ces résines à base d'acide acrylique et d'acrylate de méthyle, réticulés par des glycols, E désigne alors la résine réticulée au diacrylate d'éthylène glycol; Pr celle réticulée avec le propane diol 1,3; B celle avec le butane diol 1,4; P celle avec le pentane diol 1,5; H celle avec l'hexane diol 1,6; Q celle avec l'hydroquinone; D celle avec le diéthylène glycol et Cy la résine réticulée au diacrylate de cyclohexane diol 1,4.

ANALYSE DES RÉSULTATS. — L'examen du premier tableau concernant les facteurs de séparation met en évidence :

— Comme prévu, le facteur de séparation augmente avec la teneur en sel dans la solution extérieure.

— Les résines étudiées possèdent bien l'ordre d'affinité des résines de la série acrylique, à savoir dans l'ordre d'affinité croissante.

$$Cs^+ < Na^+ < Li^+; \qquad < Ca^+ < Sr^{2+}.$$

Il est à noter d'ailleurs que cet ordre rappelle celui du classement d'après le diamètre des ions hydratés.

TABLEAU I

Valeur des facteurs de séparation avec sel et sans sel
($S \times 10^{-2}$)

Réticulant diacrylate de :		$Sr(OH)_2$	$Ca(OH)_2$	LiOH	NaOH	CsOH
E (éthylène glycol). .	sans sel	3,166	1,632	1,564	1,083	0,961
	avec sel	3,545	2,226	2,226	1,777	1,325
Pr.	sans sel	3,762	2,448	2,226	1,564	1,439
	avec sel	4,882	3	2,486	2,846	3,761
B.	sans sel	6,142	2,448	2,571	2,226	1,77
	avec sel	9	4,263	3,761	3,347	2,704
P.	sans sel	3,762	3,171	3,166	1,564	0,961
	avec sel	5,666	3,347	3,347	2,571	2,448
H.	sans sel	6,142	3,762	3,171	2,333	1,857
	avec sel	9	8,091	4,263	6,692	3,166
D.	sans sel	3,347	3,166	2,571	2,226	1,325
	avec sel	4	3,762	2,448	3	2,333
Q.	sans sel	4,882	3,762	4	3,571	1,77
	avec sel	9	4,263	7,333	5,666	2,704
Cy.	sans sel	5,250	4,263	4,263	2,030	2,030
	avec sel	10,111	7,333	7,33	6,143	3,545

— Le facteur de séparation, pour un même ion, marque une légère progression avec la longueur de l'agent réticulant; à savoir dans l'ordre du facteur de séparation croissant.

$$E < Pr < B \leqq H \leqq Q \leqq Cy.$$

Seuls P et D se comportent différemment et viennent s'intercaler entre E et Pr.

D'ores et déjà, de ces premiers résultats, il ressort que :

1° La progression des valeurs du facteur de séparation suit bien l'augmentation de la longueur de l'agent réticulant.

2° En plus de cette progression avec la longueur, il est intéressant de noter que la rigidité des réticulants à base d'hydroquinone et de cyclohexane diol permet un échange aussi efficace, en dépit de leur longueur moindre, que celui des résines réticulées par le butane diol 1-4 et l'hexane diol 1-6 dont les chaînes réticulantes sont plus souples.

L'examen du tableau concernant les temps de demi-saturation montre que :

1° Le temps de demi-saturation est inversement proportionnel à la concentration en électrolyte de la solution extérieure.

2° Le temps de demi-saturation est plus faible pour les ions monovalents que pour les bivalents; ceci peut en partie s'expliquer par la possibilité qu'a un ion bivalent de saturer deux fonctions ionogènes de chaînes différentes et de créer ainsi une réticulation plus dense.

3° Pour l'ensemble des résines on observe en outre :

sans sel — $t_{1/2}$ croissant Li $\leqq$ Na $\leqq$ Cs, < Sr < Ca;

avec sel — $t_{1/2}$ croissant Na $\leqq$ Li $\leqq$ Cs, < Sr $\simeq$ Ca.

TABLEAU II

Temps de demi saturation sans sel et avec sel

	LiOH		NaOH		CsOH	
	sans sel	avec sel	sans sel	avec sel	sans sel	avec sel
E...........	27 mn	24 mn	14 mn	12 mn	21 mn	16 mn 30 s
Pr...........	18 »	18 »	35 »	8 »	25 mn 30 s	13 » 30»
B...........	18 »	18 »	18 »	15 »	27 mn	24 mn
Q...........	22 mn 30 s	21 »	19 mn 30 s	24 »	39 »	28 mn 30 s
Cy..........	18 mn	26 mn 30 s	28 » 30»	19 »	34 mn 30 s	30 »
D...........	30 »	30 mn	15 mn	18 »	54 mn	30 »
P............	30 »	36 »	42 »	30 »	36 »	42 »
H...........	21 »	18 »	22 mn 30 s	24 »	31 mn 30 s	21 »

	$Ca(OH)_2$		$Sr(OH)_2$	
	sans sel	avec sel	sans sel	avec sel
E...........	120 mn	36 mn	51 mn	33 mn
Pr...........	150 »	16 mn 30 s	51 »	22 mn 30 s
B...........	198 »	38 mn	72 »	26 mn
Q...........	156 »	33 »	72 »	39 »
Cy..........	136 »	36 »	51 »	36 »
D...........	111 »	42 »	96 »	33 »
P............	130 »	38 »	120 »	48 »
H...........	150 »	32 »	69 »	36

— Cependant pour un ion donné, d'une résine à l'autre il n'est pas possible d'établir une corrélation sérieuse entre le temps de demi-saturation et la longueur de l'agent réticulant, si ce n'est pour constater que, dans le cas des résines réticulées au diacrylate d'hydroquinone et de cyclohexane diol, $t_{1/2}$ a une valeur élevée, contrairement à ce qu'on pouvait attendre.

CONCLUSION. — Pour un pH constant, égal à 8, l'influence de la longueur de l'agent de réticulation intervient sensiblement sur l'intensité de l'échange d'ions entre nos résines et une série d'ions mono et bivalents sous forme d'hydroxyde.

En outre, on constate que la rigidité de l'agent de réticulation joue un rôle prépondérant sur l'intensité de cet échange.

(*) Séance du 9 juin 1975.

(1) F. HENRY et H. JULLIEN, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 639.
(2) F. HENRY et H. JULLIEN, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 684.

Laboratoire de Chimie macromoléculaire appliquée
du C. N. R. S.,
2, *rue Henry-Dunant*,
94320 *Thiais*.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Méthode générale de synthèse des composés tellurophéniques.*

Note (*) de MM. **Paul Cagniant**, **Roger Close**, **Gilbert Kirsch** et Mme **Denise Cagniant**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs généralisent à la série tellurée leur méthode récemment mise au point pour la synthèse des thiophènes et sélénophènes plus ou moins condensés, par condensation d'un aldéhyde vinylique β-chloré avec Na_2Te et les halocomposés de formule générale $X-CH_2R$ suivie de carboxyclisation base-catalysée. On accède rapidement aux composés tellurophéniques simples, polycycliques, substitués ou non en position 2, avec un rendement, à partir de la cétone de départ, de 25 à 30 %. Cette nouvelle voie permet d'obtenir de façon univoque la plupart des composés de cette série, fonctionnalisés en position 2, inconnus à ce jour.

La chimie des composés tellurophéniques est encore très peu développée, vu la grande difficulté de leur préparation : seuls le tellurophène [obtenu en 1965 ([1])] et son dérivé méthylé en 2 ([2]) et quelques-uns de ses dérivés disubstitués *symétriques* en -2.5 sont connus à ce jour [([3]), ([4])] et obtenus à partir de composés diacétyléniques et Na_2Te. La substitution électrophile du tellurophène ([2]) se fait en position 2 mais semble assez malaisée (Friedel - Crafts), ou même impossible [nitration ([2])].

Il était intéressant dans ces conditions de disposer d'une méthode simple permettant d'accéder aux dérivés tellurophéniques substitués ou fonctionnalisés en position 2 par des groupements tels que $COOC_2H_5$, NO_2, CHO, $COCH_3$, etc. Nous décrivons dans la présente Note une technique qui consiste comme nous l'avons montré en série sélénophénique ([5]) et tout récemment en série thiophénique ([6]), à condenser un aldéhyde vinylique β-chloré simple, polycyclique ou hétérocyclique ([7]) avec Na_2Te puis avec un halocomposé de formule générale $X-CH_2-R$ (A), R étant un groupement électro-attracteur tel que $CO_2C_2H_5$, NO_2, CHO, $COCH_3$, etc. Après carbocyclisation base-catalysée du composé aldéhydique *o*-substitué non isolé on accède au composé tellurophénique désiré substitué en position 2 par le groupement R. Le rendement est de 25 à 30 % à partir du produit de départ (alcoyl-cétone, cyclanone ou cétone hétérocyclique ([7]) transformée en le β-chlorovinyl aldéhyde correspondant par chloroformylation selon Vilsmeier-Haack).

Mode opératoire général. — Le tellurure de sodium (Na_2Te, 0,1 mol) est préparé au sein de l'ammoniac liquide anhydre (à moins de 0,01 % d'eau), à basse température et sous lent courant d'azote pur. On laisse évaporer l'ammoniac à température ambiante pendant la nuit puis refroidit à $-15°$.

On ajoute 100 ml de DMF pur et, sous vive agitation, le dérivé chloroformylé (0,1 mol) dissout dans deux fois son volume de DMF et laisse réagir 1 h. On ajoute alors l'halocomposé A ($X-CH_2-R$) (0,1 mol en deux fois son volume de DMF) goutte à goutte à température ambiante (échauffement) et poursuit l'agitation 1 h 30 mn. On décompose sur glace et acétate de sodium, filtre le tellure et les résines que l'on lave à l'éther. La solution éthérée est séchée et évaporée. On distille ou recristallise le produit résiduel, suivant le cas. Les composés tellurophéniques risquant d'être toxiques (surtout les dérivés nitrés) leur manipulation doit être entreprise avec le maximum de précautions (céphalées et nausées intenses).

Nous avons ainsi obtenu à partir de la diméthyl-2.2 butanone et des composés A ($R = COOC_2H_5$, NO_2, CHO, $COCH_3$) respectivement les composés (I), (III), (IV) et (V). L'ester (I) après hydrolyse en l'acide correspondant et décarboxylation (90 % de rendement-cuivre quinoléine) conduit au tertiobutyl-2 tellurophène (II).

(I) $R = COOC_2H_5$, (II) R = H, (III) $R = NO_2$, (IV) R = CHO, (V) $R = COCH_3$.

(VI) $R = COOC_2H_5$, $n = 4$, (VII) R = H, $n = 4$, (VIII) $R = NO_2$, $n = 4$, (IX) $R = COCH_3$, $n = 4$, (X) $R = COOC_2H_5$, $n = 5$, (XI) R = H $n = 5$.

(XII) $R = COOC_2H_5$, (XIII) R = H.

(XIV)

A partir de la cyclohexanone et du composé A ($R = COOC_2H_5$, NO_2, $COCH_3$), nous obtenons respectivement (VI), (VIII) et (IX). L'acide correspondant à l'ester (VI) est décarboxylé en tétrahydro-4.5.6.7 benzo [*b*] tellurophène (VII).

A partir de la cycloheptanone et A ($R = CO_2C_2H_5$) nous accédons à l'ester (X) dont l'acide correspondant conduit après décarboxylation au 5.6.7.8-4 H-cyclohepta [*b*] tellurophène (XI).

A partir de l'α-tétralone et A ($R = COOC_2H_5$) on obtient l'ester (XII) dont l'acide correspondant est décarboxylé en dihydro-4.5 naphto [1.2-*b*] tellurophène (XIII). Ce dernier a été deshydrogéné avec 90 % de rendement, au moyen du DDQ ([8]) en naphto [1.2-*b*] tellurophène (XIV). La structure des composés décrits a été vérifiée par analyse centésimale et spectrographie ultra-violette, infrarouge et de RMN.

DESCRIPTION DES COMPOSÉS OBTENUS :

(I) $C_{11}H_{16}O_2Te$, $É_{16}$ 159,5°-160°, huile jaune, $n_D^{20°}$ 1,559 3, acide correspondant $C_9H_{14}O_2Te$, paillettes beiges (MeOH aq), F 154,°5.

(II) $C_8H_{12}Te$, $É_{16}$ 88°, huile incolore d'odeur aromatique forte, $n_D^{20°}$ 1,578 9.

(III) $C_8H_{11}O_2TeN$, $É_{0,9}$ 120°, huile jaune cristallisant, paillettes jaunes (MeOH), F 30°; aldéhyde (IV) $C_9H_{12}OTe$, $É_{17}$ 153°, huile jaune d'odeur forte, $n_D^{20°}$ 1,598 0, oxime $C_9H_{13}OTeN$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 165,5°.

(V) $C_{10}H_{14}OTe$, $É_{15}$ 157° (rendement 47 %), paillettes incolores (MeOH aq) F 57°; oxime $C_{10}H_{15}OTeN$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 150,5°.

(VI) $C_{11}H_{14}O_2Te$, $É_{1.6}$ 165,5°, huile jaune, $n_D^{20°}$ 1,611 8°; acide correspondant $C_9H_{10}O_2Te$, paillettes beiges (MeOH aq), F 199°. Tétrahydro-4.5.6.7 benzo [*b*] tellurophène (VII) $C_8H_{10}Te$, $É_{17}$ 135°, huile incolore réfringente d'odeur forte rappellant celle du tétrahydro-4.5.6.7 benzo [*b*] sélénophène.

(VIII) $C_8H_9O_2TeN$, larges paillettes jaune foncé (MeOH), d'odeur forte, F 125,5°. Méthylcétone (IX) $C_{10}H_{12}OTe$, $É_{0,4}$ 157°, paillettes jaunes (benzène éther de pétrole), F 100°; oxime $C_{10}H_{13}OTeN$, paillettes beiges (benzène-éther de pétrole), F 205,5°.

(X) $C_{12}H_{16}O_2Te$, $É_{0,2}$ 154°, huile jaune, $n_D^{20°}$ 1,600 0, acide correspondant $C_{10}H_{12}O_2Te$, paillettes beiges (alcool aqueux), F 194°; tétrahydro-5.6.7.8-4 H-cyclohepta [*b*] telluro-phène (XI), $É_{15}$ 132,5° huile incolore réfringente, d'odeur aromatique, $n_D^{20°}$ 1,636 1.

(XII) $C_{15}H_{14}O_2Te$, $É_{0,3}$ 195° huile visqueuse jaune foncé; acide correspondant $C_{13}H_{10}O_2Te$, fines aiguilles incolores (alcool), F 215°; (XIII) $C_{12}H_{10}Te$, $É_{0,7}$ 167°, huile jaune pâle, larges paillettes incolores (alcool), F 45°.

(XIV) $C_{12}H_8Te$, paillettes beiges (alcool), F 72,5°; complexe avec la trinitro-2.4.7 fluorénone $C_{25}H_{13}O_7TeN_4$, paillettes grenat (alcool absolu), F_{inst} 201°; picrate $C_{18}H_{11}O_7TeN_3$, paillettes rouge orangé (alcool absolu), F 158°.

(*) Séance du 2 juin 1975.

(1) W. MACK, *Angew. Chem.*, 77, 1965, p. 260.
(2) F. FRINGUELLI et A. TATICCHI, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, I, 1972, p. 199.
(3) *Rood's Chemistry of Carbon Compounds*, 2nd edition, Elsevier Publ., IV, part A, 1973, p. 326.
(4) E. H. BRAYE, W. HUBEL et J. CAPLIER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 4406.
(5) P. CAGNIANT, P. PERIN, G. KIRSCH et D. CAGNIANT, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 37.
(6) P. CAGNIANT et G. KIRSCH, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 111.
(7) P. CAGNIANT et G. KIRSCH, Recherches en cours.

(8) DDQ = dichlorodicyanobenzoquinone.

Université de Metz,
Chimie organique,
Faculté des Sciences,
Ile du Saulcy,
57000 *Metz.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Alcoylation radicalaire du camphre.* Note (*) de

MM. **Michel Chatzopoulos**, **Bernard Boinon** et **Jean-Pierre Montheard**,

présentée par M. Georges Champetier.

Par chauffage d'un mélange de camphre et d'alcène dans la proportion molaire 10/1 en présence de radicaux libres, il y a alcoylation du camphre en α de la fonction cétone. La réaction s'effectue avec de bons rendements lorsque la chaîne aliphatique de l'alcène est longue, ce qui a pour effet de diminuer la polymérisation.

Il existe de nombreuses méthodes d'alcoylation des cétones par voie ionique; l'une des plus employées consiste à faire réagir sur l'énamine de la cétone, l'agent alcoylant ou acylant [1] : halogénure d'alcoyle, chlorure d'acide ou même cétone α-β éthylénique. Cette méthode est inapplicable dans le cas du camphre (I) qui ne forme pas d'énamines en raison notamment de sa tendance à l'énolisation. Cette propriété permet néanmoins d'effectuer des réactions d'alcoylation dans des cas limités [[2], [3]].

Afin de préparer des dérivés fonctionnels du camphre, nous avons utilisé l'addition de radicaux cétoniques sur la double liaison d'un alcène, addition dont le mécanisme a été précédemment étudié [[4], [5]].

En présence de radicaux issus de la décomposition d'un peroxyde organique (peroxyde de di-terbutyle), il y a arrachement d'un hydrogène en α de la fonction carbonyle avec formation d'un radical cétonique. Dans le cas du camphre qui ne comporte en α du carbonyle que des hydrogènes sur le carbone 3, il n'y a possibilité de formation que d'un seul radical; Lalande et coll. [4] ont observé que l'arrachement d'hydrogène en β du groupe C=O était négligeable. Dans ces conditions le mécanisme d'alcoylation radicalaire du camphre est le suivant :

Plusieurs réactions d'addition ont été entreprises dans les conditions expérimentales suivantes : chauffage à l'autoclave ou à pression ordinaire d'un mélange de camphre (0,2 mole), d'alcène (0,02 mole) et de peroxyde de di-terbutyle (0,0035 mole) pendant 6 h à 150°C.

L'excès de camphre ($\alpha_D = -26°$) est évaporé et les rendements en produits d'alcoylation sont d'environ 60 à 70 % pour les quatre réactions décrites ci-dessous :

a. Addition du dodecène 1 *:* R = n-$C_{10}H_{21}$. Infrarouge (liquide) : 1 745 cm^{-1} (C=O). RMN : pics méthyles vers $0{,}85.10^{-6}$. Spectre de masse M/*e* = 320, 305, 292, 277, 168, 152. $\alpha_D = -3°$.

b. Addition de l'heptène 1 *:* R = n-C_5H_{11}. Infrarouge (liquide) : 1 740 cm^{-1} (C=O). RMN : pics méthyles vers $0{,}85.10^{-6}$. Spectre de masse M/*e* = 250, 235, 222, 221, 207, 193, 152. $\alpha_D = -19°$.

c. Addition de l'undecène 10 *oate de méthyle :* R = $-(CH_2)_8-COOCH_3$. Infrarouge : 1 740 cm^{-1} (C=O). RMN : pic méthyle ($-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OCH_3$) $3{,}6.10^{-6}$, pics méthyles 0,85, 0,90, 0,98 (singulets). Spectre de masse M/*e* = 350, 322, 279, 152, 74. $\alpha_D = -9{,}5$.

d. Addition de l'undecène 10 *ol* 1 *:* R = $-(CH_2)_8-CH_2OH$. Infrarouge : 3 400 cm^{-1} (OH), 1 740 (C=O). RMN : pic $-CH_2-OH$ (triplet) 3,6, pics méthyles (singulets) 0,85, 0,90, $0{,}98.10^{-6}$. Spectre de masse M/*e* = 322, 294, 279, 152. $\alpha_D = -13$.

Les réactions d'alcoylations donnent de bons rendements avec des alcènes dont la chaîne aliphatique est importante, ce qui favorise l'addition au détriment de la polymérisation. Enfin, le déplacement chimique des groupes méthyle des composés II (R = $-(CH_2)_8-COOCH_3$ et R = $-(CH_2)_8-CH_2OH$) est très voisin de celui observé pour les méthyles du camphre lui-même, ce qui indiquerait que la stéréochimie des produits d'alcoylation est *endo* plutôt qu'*exo*.

(*) Séance du 9 juin 1975.

(1) G. Stork, A. Brizzolara, J. Smuskovicz et R. Terrel, *J. Amer. Chem. Soc.* 85, 1963, p. 207.
(2) A. Haller et E. Bauer, *Comptes rendus*, 148, 1909, p. 1645.
(3) V. Potapov, *Zh. Obshch. Khim.* 43, 1973, p. 938.
(4) M. Cazaux et R. Lalande, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 1887.
(5) G. I. Nikishin, G. V. Somov et A. D. Petrov, *Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 1961, p. 2665.

Laboratoire de Chimie organique,
U.E.R. de Sciences,
23, *rue du Docteur-Paul-Michelon,*
42100 *Saint-Étienne.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Substitution nucléophile au niveau d'un atome d'halogène. Action des ions thiolates sur les chloro-*3 *iodo-*4 *butène-*2 *oates d'éthyle* Z *et* E. Note (*)
de MM. **Gérard Faust**, **Michel Verny** et **Roger Vessière**, présentée par M. Henri Normant.

Les composés $ICH_2-CCl=CH-COOEt$ Z et E conduisent essentiellement, sous l'action des ions $EtS^{\ominus}$ et t-$BuS^{\ominus}$, à un produit de réduction de structure transposée, $CH_2=CCl-CH_2-COOEt$, et aux dérivés de ce dernier. La réaction des mêmes esters avec l'ion $\Phi S^{\ominus}$ donne naissance aux isomères

$$\Phi SCH_2-CCl=CH-COOEt \quad \text{et} \quad CH_2=CCl-CHS\Phi-COOEt,$$

puis aux composés $\Phi SCH_2-CS\Phi=CH-COOEt$ Z et E.

La substitution nucléophile au niveau d'un atome d'halogène en α d'une fonction ester [1] correspond au schéma général suivant:

$$\rangle CX-COOR+B^{\ominus} \rightarrow BX+\rangle C=C\langle^{O^{\ominus}}_{OR} \xrightarrow{BH} \rangle CH-COOR+B^{\ominus}$$

Cette réaction, qui se traduit par la réduction du dérivé halogéné de départ, s'accompagne habituellement de la substitution classique de l'ion halogénure, résultant d'une attaque concurrente du nucléophile au niveau de l'atome de carbone:

$$\rangle CX-COOR+B^{\ominus} \rightarrow \rangle CB-COOR+X^{\ominus}.$$

Nous nous proposons ici de montrer que des résultats comparables peuvent être enregistrés au départ d'une structure vinylogue de la précédente. Le substrat choisi est le chloro-3 iodo-4 butène-2 oate d'éthyle [1], sur lequel nous avons fait réagir successivement les ions $EtS^{\ominus}$, t-$BuS^{\ominus}$ et $\Phi S^{\ominus}$,

Les esters (1 Z) et (1 E) sont obtenus [2] par action de NaI en solution saturée dans l'acétone, à la température ordinaire, sur les dichloro-3.4 butène-2 oates d'éthyle (2 Z) et (2 E) [[2], [3]], préalablement séparés par CPV préparative. Les résultats de cette préparation sont les suivants:

$$(2\,E) \xrightarrow{NaI} (1\,E),$$

$$(2\,Z) \xrightarrow{NaI} (1\,Z)(65\,\%)+(1\,E)(35\,\%).$$

Les deux échantillons ainsi obtenus ont été utilisés bruts, les esters (1) étant thermiquement instables:

$$(1Z) \xrightarrow{\Delta} (1E) \xrightarrow{\Delta} \text{[chloro-butenolide: Cl, O, =O]} + EtI$$

Les réactions avec les thiolates de sodium sont menées à la température ambiante, en solution éthanolique sensiblement 0,2 M. Les produits bruts, après évaporation du solvant et filtration des sels de sodium, sont analysés directement par RMN. Tous les composés obtenus ont été précédemment décrits [(4)-(7)].

1. ACTION DE $EtS^{\ominus}$. — La réaction des esters (1 Z) et (1 E) avec un équivalent de EtSNa conduit à un mélange complexe de produits, où subsiste une certaine proportion de substrat de départ, cependant qu'apparaissent essentiellement le chloro-3 butène-3 oate d'éthyle (3), et certains de ses produits de transformation, énumérés ci-après.

On observe également, à partir de l'ester (1 E), la formation de traces (< 5 %) de chloro-3 éthylthio-4 butène-2 oate d'éthyle (7 E) (6). L'isomère Z, inconnu jusqu'ici, se forme très vraisemblablement en proportions aussi minimes à partir de (1 Z).

Par action d'un second équivalent de EtSNa, on obtient un mélange des composés (4 *a*), (5 *a*) et (6 *a*), dérivés de (3) (4), (8 *a*) et (9 *a*), issus de (7) (6)

$$\underset{(3)}{CH_2{=}CCl{-}CH_2{-}COOEt} \rightarrow \underset{(4a)}{CH_2{=}CSEt{-}CH_2{-}COOEt}$$

$$\rightarrow \underset{(5a)}{CH_3{-}CSEt{=}CH{-}COOEt}$$

$$\rightleftarrows \underset{(6a)}{CH_3{-}C(SEt)_2{-}CH_2{-}COOEt},$$

$$\underset{(7)}{EtSCH_2{-}CCl{=}CH{-}COOEt} \rightarrow EtSCH_2{-}CSEt{=}CH{-}COOEt \quad (8a)$$

$$\downarrow\uparrow$$

$$EtSCH{=}CSEt{-}CH_2{-}COOEt \quad (9a)$$

2. ACTION DE $t\text{-}BuS^{\ominus}$. — Elle évolue de façon tout à fait comparable à la précédente, les produits de réduction, c'est-à-dire l'ester chloré (3) et ses dérivés (4 *b*) et (5 *b*) (5), homologues de (4 *a*) et de (5 *a*), étant très largement prédominants.

3. ACTION DE $\Phi S^{\ominus}$. — Elle se traduit uniquement par les déplacements successifs de l'ion iodure, puis de l'ion chlorure, ce dernier processus étant largement stéréosélectif (6).

On note toutefois, dans la première étape de la réaction, la formation de petites quantités (< 10 %) d'un ester transposé, le chloro-3 phénylthio-2 butène-3 oate d'éthyle (10), dont l'évolution ultérieure ramène aux composés (8 *c*) (7), qui s'équilibrent ensuite avec leurs isomères vinylacétiques (9 *c*) (6):

$$ICH_2{-}CCl{=}CH{-}COOEt \rightarrow \Phi SCH_2{-}CCl{=}CH{-}COOEt + \underset{(10)}{CH_2{=}CCl{-}CHS\Phi{-}COOEt}$$

$$(1E) \rightarrow (7cE)$$

$$(1Z) \rightarrow (7cZ)$$

$$(10) \rightarrow CH_2{=}CS\Phi{-}CHS\Phi{-}COOEt$$

$$\downarrow \qquad\qquad \downarrow$$

$$\Phi SCH_2{-}CS\Phi{=}CH{-}COOEt$$

$$(7cE) \rightarrow (8cE)$$

$$(7cZ) \rightarrow (8cZ)$$

$$\rightleftarrows \underset{(9c)}{\Phi SCH{=}CS\Phi{-}CH_2{-}COOEt}$$

4. Conclusion. — La formation du produit de réduction (3) dans l'action de $EtS^{\ominus}$ et de t-$BuS^{\ominus}$ sur les esters (1) constitue un exemple de vinylogie dans le cadre de la substitution nucléophile au niveau d'un atome d'halogène électropositif. Il est intéressant de noter que la protonation de l'ion partant mésomère conduit cinétiquement à un ester transposé, thermodynamiquement moins stable que son isomère conjugué :

$$I-CH_2-CCl=CH-COOEt \rightarrow RSI + CH_2=CCl-CH=C(O^{\ominus})(OEt)$$

$RS^{\ominus}$ (attaque sur I) ; $RSI + RS^{\ominus} \rightarrow RSSR + I^{\ominus}$; protonation : $\rightarrow CH_2=CCl-CH_2-COOEt$ (et non $CH_3-CCl=CH-COOEt$)

On constate en outre, comme dans la plupart des exemples antérieurement connus ([1]), que les ions thiolates aliphatiques ($EtS^{\ominus}$ et t-$BuS^{\ominus}$) se prêtent particulièrement à ce mode de réactivité, alors que $\Phi S^{\ominus}$ attaque préférentiellement au niveau de l'atome de carbone. Il convient de souligner, dans ce dernier cas, l'évolution partielle par un processus du type S_N2', donnant naissance au dérivé (10).

Ces résultats différencient le substrat iodé actuel de son homologue bromé, dont la réaction avec les ions thiolates se traduit uniquement par les substitutions successives, sans transposition, des deux ions halogénures ([6]).

(*) Séance du 2 juin 1975.

([1]) M. Verny, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 1942-1946; Y. Aufauvre, M. Verny et R. Vessière, *ibid.*, 1973, p. 1373.
([2]) J. Tendil, M. Verny et R. Vessière, *ibid.*, 1972, p. 4027.
([3]) G. Oestermann, *ibid.*, 1949, p. 255.
([4]) F. Théron, *ibid.*, 1969, p. 285.
([5]) J. C. Chalchat et F. Théron, *ibid.*, 1974, p. 1543.
([6]) M. Verny et R. Vessière, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 510.
([7]) M. Verny et R. Vessière, *Tetrahedron*, 25, 1969, p. 263.

Groupe de Recherche de Chimie organique 2,
U. E. R. de Sciences exactes et naturelles,
24, *avenue des Landais*,
B. P. n° 45,
63170 *Aubière*
et
E. N. S. C. C. F.,
71, *boulevard Côte-Blatin*,
63000 *Clermont-Ferrand.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses d'analogues des tétrahydrocannabinols.* Note (*) de MM. **Jean-Louis Montero** et **François Winternitz**, transmise par M. Max Mousseron.

Nous rapportons dans cette Note une nouvelle synthèse du $\Delta^{1(6)}$-tétrahydrocannabinol (T. H. C.) et la préparation de T. H. C. originaux dérivant de la phloroacétophénone.

Razdan et Handrick [1] ont décrit une synthèse des Δ^1- et $\Delta^{1(6)}$-T. H. C. à partir de l'olivétol **1** en utilisant comme unité terpénique le (+) époxyde du carène-2; cependant cet époxyde contenait également 15 % de (+) époxyde du carène-3. Aussi, nous avons envisagé d'utiliser ce dernier composé pour une nouvelle synthèse des T. H. C. L'époxyde du (+) *d*-carène-3 ($[\alpha]_D^{25}+13^005$) [2], obtenu par oxydation du (+) *d*-carène-3 ($[\alpha]_D^{25}+7^0$) par l'acide *p*-nitroperbenzoïque, condensé en solution benzénique avec l'olivetol en présence d'acide *p*-toluènesulfonique conduit essentiellement à deux produits de condensation :

— Un dérivé benzopyrannique **3** (2 %) correspondant à la fixation de deux entités terpéniques sur une molécule d'olivétol, et le (—) $\Delta^{1(6)}$T. H. C. **2** (25 %), ces deux composés présentant les mêmes caractéristiques spectrales que ceux obtenus par Petrzilka et coll. [3] au cours de leur synthèse du (—) $\Delta^{1(6)}$ T. H. C.

Au cours de cette condensation, uniquement des dérivés à enchaînement terpénique *trans* ont été obtenus, alors que l'utilisation de l'époxyde du carène-2 [1] conduit également à des iso T. H. C. *cis*. La labilité des terpènes en milieu acide permet d'envisager à partir de l'époxyde la formation d'un carbonium menthadiénique de même type que celui figurant dans la synthèse du $\Delta^{1(6)}$ T. H. C. à partir du para-menthadiénol [3].

Ainsi, l'époxyde du (+) *d*-carène-3, permet une synthèse asymétrique du (—) $\Delta^{1(6)}$ T. H. C. dont la configuration absolue des carbones 3 et 4 a été parfaitement établie [4].

En condensant l'époxyde du (+) *d*-carène-3 avec la phloroacétophénone **4** les produits suivants ont été isolés :

a. Un benzopyranne **5** (2,3 %) est d'abord élué (gel de silice « Merck », activité 2-3; éther de pétrole-éther 9/1; v/v) et se présente sous la forme d'une huile jaune pâle, $C_{28}H_{36}O_4$, M^+ 436; spectre infrarouge (film) : 840, 920, 1 370, 1 440, 1 580, 1 640, 2 950 et 3 015 cm^{-1}; $[\alpha]_D^{25}-151^0$ ($c = 1$, $CHCl_3$). Le spectre de RMN de ce composé est comparable à celui du dérivé benzopyrannique **3**; on observe un signal élargi d'intensité relative 2 à 5,38 δ dû aux deux protons éthyléniques des enchaînements terpéniques. D'autre part, à 13,80 δ un signal attribuable au proton phénolique fortement chélaté, montre que la chaîne acétyle est ortho de l'hydroxyle libre et confirme d'une manière univoque la structure du benzopyranne **5**.

b. L'analogue $\Delta^{1(6)}$ T. H. C. **6** (10 %) (éther de pétrole-éther 7,5/2,5; v/v), F 189-190°C (éther-éther de pétrole), $C_{18}H_{22}O_4$, M^+ 302 (*voir* tableau II); *analyse :* calculé %, C 71,50; H 7,33; trouve, C 71,70; H 7,45; $[\alpha]_D^{25}-395°$ ($c = 0,5$, $CHCl_3$); ultraviolet (éthanol) : λ_{max} 295 nm, ε 18 200. Le spectre de RMN (tableau I) est comparable quant à la partie terpénique à celui du $\Delta^{1(6)}$ **2**. La position de la chaîne acétyle a été déterminée par spectrographie ultraviolette. En effet le maximum d'absorption subit en milieu basique [5] les modifications caractéristiques d'une dihydroxy-2-6-acétophénone.

c. Un analogue $\Delta^{1(6)}$ T. H. C. **7** (7 %) (éther de pétrole-éther 7/3, v/v), huile, $C_{18}H_{22}O_4$; M^+ 302 (*voir* tableau II); $[\alpha]_D^{25} -268°$ ($c = 1$, $CHCl_3$), ultraviolet (éthanol) : λ_{max} 298 nm, ε 22 000. Son spectre de RMN (tableau I) est semblable à celui du T. H. C. **6**. Les légères différences dans les déplacements chimiques des méthyles sont dues aux positions respectives de la chaîne acétyle dans les deux composés. D'autre part, on peut remarquer le déplacement vers les champs faibles du proton aromatique du dérivé **7**; ce proton se trouvant maintenant en ortho des deux groupements hydroxylés. La structure dihydroxy-2.4 acétophénone ([5]) est d'ailleurs confirmée par spectroscopie ultraviolette.

d. Un analogue Δ^1 T. H. C. **8** (5 %) (éther de pétrole-éther 7/3, v/v), F 171-172°C (éther-hexane), $C_{18}H_{22}O_4$; M^+ 302 (*voir* tableau II); *analyse :* calculé %, C 71,50; H 7,33; trouvé, C 71,40; H 7,50; $[\alpha]_D^{25} -265°$ ($c = 1$, $CHCl_3$); ultraviolet (éthanol) : λ_{max} 297 nm, ε 26 200, inflexion à 330 nm; RMN (*voir* tableau I). La structure aromatique du T. H. C. **8** est celle d'une dihydroxy-2.4 acétophénone (ultraviolet) et la position de l'insaturation est confirmée par isomérisation en milieu acide ([6]) du Δ^1 T. H. C. **8** en $\Delta^{1(6)}$ T. H. C. **7**.

En spectrographie de masse les dérivés $\Delta^{1(6)}$ T. H. C. **6** et **7** et Δ^1 T. H. C. **8** (tableau II) ont une fragmentation identique mais les intensités relatives des ions formés sont totalement différentes et caractéristiques de la position de la double liaison en accord avec les règles de Claussen, Feihlhaber et Korte ([7]).

1 R_1 : C_5H_{11}, R_2 : H
4 R_1 : OH, R_2 : $COCH_3$

3 R_1 : C_5H_{11}, R_2 : H
5 R_1 : OH, R_2 : $COCH_3$

2 R_1 : C_5H_{11}, $R_2 = R_3$: H
6 R_1 : OH, R_2 : H, R_3 : $COCH_3$
7 R_1 : OH, R_2 : $COCH_3$, R_3 : H

8

1 → **2** + **3**
4 → **5** + **6** + **7** + **8**

TABLEAU I ([9])

Dérivés	C_7H_3	C_9H_3 / $C_{10}H_3$	C_3H	C_2H	C_6H	Ar−H	$-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-CH_3$	Ar−OH
6..........	1,71	1,11 / 1,38	3,35	-	5,43	5,75	2,68	14,16 / 6,33
7..........	1,70	1,16 / 1,46	3,35	-	5,43	5,96	2,65	13,85 / 6,52
8..........	1,68	1,13 / 1,48	3,15	6,18		5,93	2,61	13,80 / 7,16

TABLEAU II (10)

Dérivés	M+	M+ −15	M+ −43	M+ −68	M+ −83	M+ −121
6..........	302 (54)	287 (10)	259 (18)	234 (28)	219 (100)	181 (14)
7..........	302 (55)	287 (11)	259 (18)	234 (26)	219 (100)	181 (15)
8..........	302 (100)	287 (87,5)	259 (39,5)	234 (10)	219 (28)	181 (7)

En résumé, la synthèse des T. H. C., dérivant soit de l'olivétol, soit de la phloroacétophénone, est réalisable à partir de l'époxyde du carène-3.

L'importante relation entre l'hydroxyle phénolique des T. H. C. et l'activité pharmacologique a été récemment soulignée par Razdan et coll. (11). Dans ce contexte, les résultats de l'examen des dérivés de la phloroacétophénone feront l'objet d'une communication ultérieure.

(*) Séance du 21 mai 1975.

(1) R. K. Razdan et G. R. Handrick, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 6061.
(2) J. L. Simonsen, *The Terpenes*, II, 1949, p. 70, Cambridge University, Press.
(3) T. Petrzilka, W. Haefliger, G. Sikemeier, G. Ohloff et A. Eschemoser, *Helv. chim. Acta*, 50, 1967, p. 719 et 52, 1969, p. 1102.
(4) R. Mechoulam et Y. Gaoni, *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 1109.
(5) C. I. Jaroxski et G. B. Hess, *J. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 1711; J. L. Montero et F. Winternitz, *Tetrahedron*, 29, 1973, p. 1252.
(6) R. Mechoulam et Y. Gaoni, *Fortschritte der Chemie Organischer Naturstoffe*, XXV, 1967, p. 175.
(7) V. Claussen, H. Fehlhaber et F. Korte, *Tetrahedron*, 22, 1966, p. 3525.
(8) E. Gill, *J. Chem. Soc.*, (C), 1971, p. 579.
(9) Les spectres de RMN sont déterminés en solution dans le chloroforme deutérié avec un appareil « Varian » A 60; les déplacements chimiques sont exprimés en δ (10^{-6}).
(10) Les spectres de masse sont déterminés avec un appareil « C. E. C. » 21 110 C, sous 70 eV.
(11) D. B. Uliss, H. C. Dalzell, G. R. Handrick, J. F. Howes et R. K. Razdan, *J. Med. Chem.*, 18, 1975, p. 213.

École Nationale Supérieure de Chimie,
8, rue de l'École Normale,
34075 *Montpellier Cedex.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Caractérisation par spectroscopie infrarouge de l'ion* $VO(CH_3CN)_5^{2+}$. Note (*) de MM. **Jean-Pierre Brunette** et **Maurice J. F. Leroy**, transmise par M. Georges Champetier.

Le spectre infrarouge du complexe $[VO(CH_3CN)_5(SbCl_6)_2(CH_3CN)]$ entre 50 et 2 500 cm^{-1} est reporté et discuté. Les liaisons V—N de coordination sont caractérisées par leurs fréquences de vibration à 211, 230 et 238 cm^{-1}.

INTRODUCTION. — En nous basant d'une part sur les fréquences de vibration des liaisons de coordination entre Sb, Nb, Ta et les nitriles [(1) à (4)] observées ou calculées entre 200 et 250 cm^{-1} et, d'autre part, sur l'attribution faite par D. Nicholls et K. R. Seddon (5), des bandes faibles situées à 223 et 232 cm^{-1} dans les spectres infrarouges des complexes

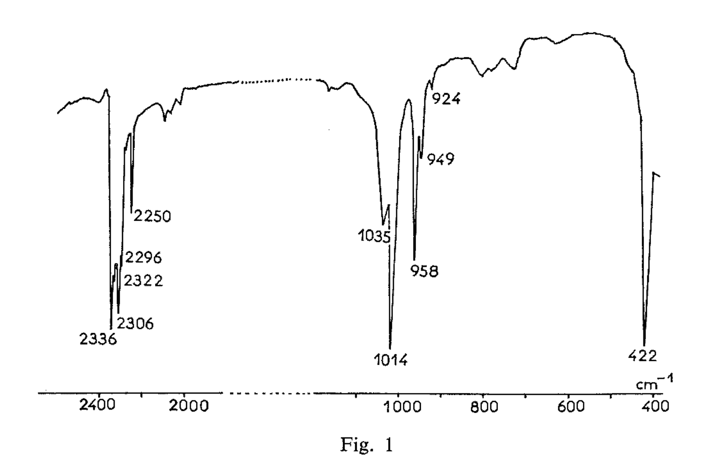


Fig. 1

(pyH) $[VOBr_3(CH_3CN)_2]$ et $VOBr_2(CH_3CN)_3$ aux vibrations de valence $\nu(V\text{-}N_{CH_3CN})$, nous avons attribué à ces mêmes vibrations les bandes faibles situées respectivement à 201 et 215 cm^{-1} dans les spectres infrarouges des ions $VOCl_3(CH_3CN)^-$ (6) et $VO(NCS)_4(CH_3CN)^{2-}$ (7). Afin d'obtenir une preuve expérimentale de ces attributions, nous avons préparé et étudié un complexe du vanadium (IV) comportant CH_3CN comme coordinat et ne présentant pas *a priori* de bandes d'absorption autres que celles dues aux vibrations $\nu(V\text{-}N_{CH_3CN})$ dans le domaine 200-250 cm^{-1}.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — A une solution de $[N(C_2H_5)_4][VOCl_3(CH_3CN)]$ (6) dans l'acétonitrile, on ajoute lentement un large excès de $SbCl_5$ (Sb/V ~ 10). Un produit bleu précipite qui, après recristallisation dans l'acétonitrile, présente les analyses élémentaires suivantes :

Analyse (%) : C 14,66; H 2,00; N 8,53; V 5,12; Sb 25,42; Cl 43,30 contre C 14,67; H 1,85; N 8,56; V 5,19; Sb 24,79; Cl 43,32 calculés dans $[VO(CH_3CN)_5](SbCl_6)_2(CH_3CN)$

SPECTRES INFRAROUGES. — Le spectre infrarouge 400-2 500 cm^{-1} présenté sur la figure 1 a été enregistré à l'aide d'un spectrophotomètre « Beckman » IR 12; entre 50 et 450 cm^{-1} nous avons utilisé un interféromètre « Polytec » FIR 30 (*fig.* 2).

BANDES DUES A L'ION $SbCl_6^-$. — Nous observons deux bandes intenses à 345 et 179 cm^{-1} dues à l'ion $SbCl_6^-$. Ces bandes ont été observées à 348 et 180 cm^{-1} dans le spectre infrarouge de (pyH) $SbCl_6$ ([8]); elles sont attribuables aux modes de vibration νF_{1u} (SbCl) et νF_{1u} (ClSbCl). L'épaulement qui apparaît à 284 cm^{-1} peut être attribué à la vibration

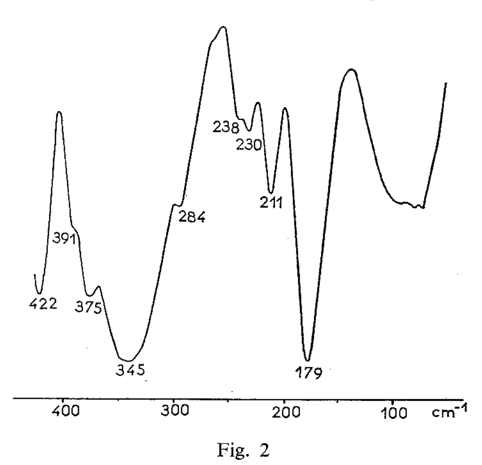


Fig. 2

ν Eg (SbCl). Ce mode est normalement inactif en infrarouge, mais une déformation de l'ion $SbCl_6^-$ au sein du cristal peut expliquer la présence de cette bande. I. R. Beattie et coll. ([8]) la trouvent à 280 cm^{-1} dans le spectre Raman de (pyH) $SbCl_6$.

BANDES DUES AUX MOLÉCULES CH_3CN. — Le fait d'observer cinq bandes d'absorption entre 2 200 et 2 400 cm^{-1} attribuables à des vibrations ν (C—N) et à des combinaisons [ν (C-C)+δ $(CH_3)_{sym}$], met en évidence la présence de trois types de CH_3CN au sein du complexe étudié. Ceci est d'ailleurs confirmé par la présence de trois bandes d'absorption attribuables aux vibrations des liaisons C—C et de trois autres bandes dues aux vibrations de déformations d'angles δ (CCN). Ainsi, sont respectivement attribuables aux vibrations δ (CCN), ν (C-C), ν (C-N) et à la combinaison [ν (C-C)+δ $(CH_3)_{sym.}$] les bandes d'absorption suivantes : 375, 924 et 2 250 cm^{-1} correspondant à CH_3CN non coordiné; 391, 949, 2 296 et 2 322 cm^{-1} correspondant à CH_3CN coordiné au vanadium en position axiale; 422, 958, 2 306 et 2 336 cm^{-1} correspondant aux quatre CH_3CN coordinés au vanadium en positions équatoriales (ces quatre bandes étant plus intense deux à deux que les précédentes). La bande large située à 1 035 cm^{-1} est attribuable aux vibrations ρ (CH_3). Les bandes dues aux vibrations δ $(CH_3)_{sym}$ et δ $(CH_3)_{asym}$. sont cachées par l'absorption du nujol.

BANDE DUE A LA LIAISON V—O. — Elle apparaît à 1 014 cm^{-1} et la valeur de cette fréquence est caractéristique d'une liaison V-O multiple.

BANDES DUES AUX VIBRATIONS DES LIAISONS $V—N_{CH_3CN}$. — Nous observons trois bandes à 211, 230 et 238 cm^{-1} non encore attribuées et qui correspondent sans ambiguïté aux vibrations des liaisons $V\text{-}N_{CH_3CN}$. Aucune fréquence de vibration de

de déformation d'angle n'est en effet attendue dans ce domaine. La bande la plus intense à 211 cm^{-1} est vraisemblablement due à la vibration $\nu (V-N_{eq})_{sym}$. Les bandes plus faibles situées à 230 et 238 cm^{-1} étant attribuables aux vibrations $\nu (V-N_{eq})_{sym}$ et $\nu (V-N_{ax})$.

CONCLUSION. — L'attribution complète du spectre infrarouge de $[VO(CH_3CN)_5](SbCl_6)_2(CH_3CN)$ a permis de confirmer la formule attribuée *a priori* à ce complexe et de caractériser par leurs fréquences de vibrations les liaisons V—N au sein de l'ion complexe $VO(CH_3CN)_5^{2+}$.

De plus, cette étude confirme nos attributions dans le spectre infrarouge de $[VOCl_3, (CH_3CN)]^-$ [6].

(*) Séance du 23 juin 1975.

(1) K. KAWAI et I. KANESAKA, *Spectrochim. Acta*, 25, 1969, p. 263.
(2) M. BURGARD et J. MCCORDICK, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 6, 1971, p. 599.
(3) G. A. OZIN et R. A. WALTON, *J. Chem. Soc.*, A, 1970, p. 2236.
(4) M. MASSON, *Thèse de Doctorat de 3e cycle*, Strasbourg, 1973.
(5) D. NICHOLLS et K. R. SEDDON, *J. C. S. Dalton*, 1973, p. 2747.
(6) J. P. BRUNETTE et M. J. F. LEROY, *Rec. Trav. Chim. Pays Bas*, 93, 1974, p. 220.
(7) J. P. BRUNETTE et M. J. F. LEROY, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 347.
(8) I. R. BEATTIE, T. GILSON, K. LIVINGSTON, V. FAWCETT et G. A. OZIN, *J. Chem. Soc.*, A, 1967, p. 712.

Laboratoire de Chimie minérale,
École nationale supérieure de Chimie de Strasbourg,
Laboratoire associé au C. N. R. S. n° 134,
Université Louis-Pasteur,
1, *rue Blaise-Pascal,*
67008 *Strasbourg Cedex.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Etude quantitative des interactions* CX_4 (X = Cl, Br)-*bases organiques; influence de l'halogène.* Note (*) de MM. **Hubert Peurichard**, **Jean-Max Dumas** et **Maurice Gomel**, présentée par M. Paul Laffitte.

Les couples CX_4 (X = Cl, Br)-bases (oxydes, pyridine) ont été étudiés par polarisation diélectrique en solution dans un solvant inerte de référence (cyclohexane ou heptane). Compte tenu d'une évaluation préalable des effets liés aux interactions non spécifiques, on observe que les dérivés bromés forment systématiquement des complexes plus stables que les chlorés et, corrélativement, les incréments de polarisation accompagnant la formation de ces complexes sont plus élevés que dans le cas des dérivés bromés.

Au terme d'une étude précédente ([1]) nous avons noté pour un même atome central (M = Si) que les interactions avec des bases (*n* ou π) étaient révélées dans le cas X = Br et non X = Cl. De plus, face à CCl_4, les interactions n'étaient révélées que dans le cas des bases *n*.

Dans ces conditions, pour poursuivre de manière quantitative l'étude de l'influence de l'halogène sur ces interactions, nous avons été conduits à étudier en mélange ternaire les interactions entre CCl_4 ou CBr_4 et des bases *n*(oxydes, pyridine).

Les couples CX_4-base ont été étudiés par polarisation diélectrique en solution dans un solvant inerte de référence (cyclohexane ou heptane).

Nous avons déterminé simultanément la valeur de la constante d'équilibre de l'interaction 1 : 1 postulée, et de la polarisation du complexe correspondant, P_{AB}.

A cet effet nous avons adopté la méthode de Cleverdon, Collins et Smith ([2]), légèrement modifiée ([3]) pour tenir compte des effets d'interactions non spécifiques.

De plus, pour vérifier que les interactions CX_4-bases étudiées n'étaient pas imputables en fait à des effets d'interactions non spécifiques insuffisamment corrigées par la procédure retenue (citée ci-dessus), nous avons effectué préalablement l'étude des « systèmes témoins » chlorocyclohexane-CCl_4-cyclohexane et chlorocyclohexane-CBr_4-heptane. En effet le chlorocyclohexane présente une polarité voisine de celle des bases étudiées mais son caractère basique peut être négligé. Les résultats obtenus pour ces deux systèmes témoins sur un nombre élevé de solutions ternaires révèlent une polarité apparente du chlorocyclohexane dans chaque cas égale à la polarisation calculable dans l'hypothèse d'existence d'interactions non spécifiques.

Dans ces conditions, compte tenu de l'ensemble de ces précautions méthodologiques et de leurs résultats, toute valeur P_{AB} de polarisation du « complexe » CX_4 (A)-base (B), qui différait (d'une quantité Δ P) de la somme des polarisations des constituants du système ($P_A + P_B$), pourra effectivement caractériser l'existence d'une interaction spécifique entre le tétrahalogénure et la base.

I. Incréments de polarisation liés a la formation des complexes. — Les valeurs de P_{AB} obtenues au sein des mélanges ternaires pour tous les systèmes étudiés « tétrahalogénure-base » (Tableau I), confirment sans ambiguïté l'exsitence des interactions déjà décelées en mélange binaire ([1]). De plus elles font apparaître un incrément de polarisation qui, dans tous les cas, est beaucoup plus marqué pour le dérivé bromé que pour le dérivé chloré.

TABLEAU I

Polarisations (*en* $cm^3.mol^{-1}$) *des complexes* (P_{AB}) *et des espèces pures* (P_A, P_B) *à* (25,00 ± 0,05) °C

	Soluté B.. Solvant	Pyridine	Tétrahydro-furanne	Tétrahydro-pyranne	di *n*-butyléther
Soluté A......... ↓	Cyclohaxane	$P_B=121\pm1$	$P_B=81,6\pm0,8$	$P_B=72,8\pm0,7$	$P_B=70,0\pm0,7$
	Heptane	$P_B=122\pm1$	$P_B=81,8\pm0,8$	$P_B=72,0\pm0,7$	$P_B=69,8\pm0,7$
Tétrachloro-méthane :		$P_{AB}=179\pm5$	$P_{AB}=125\pm5$	$P_{AB}=116\pm4$	$P_{AB}=108\pm4$
$P_A=28,3\pm0,3$..	Cyclohexane	$\Delta P=30\pm4$	$\Delta P=15\pm4$	$\Delta P=15\pm3$	$\Delta P=10\pm3$
Tétrabromo-méthane :		$P_{AB}=260\pm12$	$P_{AB}=148\pm6$	$P_{AB}=138\pm6$	$P_{AB}=128\pm7$
$P_A=38,2\pm0,4$..	Heptane	$\Delta P=100\pm10$	$\Delta P=28\pm5$	$\Delta P=28\pm5$	$\Delta P=20\pm5$

II. STABILITÉ DES COMPLEXES. — On observe que les complexes formés avec le tétrabromométhane sont, quelle que soit la base, plus stables que les complexes analogues formés avec le tétrachlorométhane (tableau II).

TABLEAU II

Constante d'équilibre (en $l.mol^{-1}$) *à* (25,00 ± 0,05)°C

Solvant................. Soluté A................ Soluté B	Cyclohexane Tétrachlorométhane	Heptane Tétrabromométhane
Pyridine....................	0,14 ± 0,04	0,83 ± 0,16
Tétrahydrofuranne...........	0,08 ± 0,02	0,46 ± 0,10
Tétrahydropyranne...........	0,13 ± 0,04	0,93 ± 0,20
Di *n*-butyléther..............	0,04 ± 0,02	0,22 ± 0,06

III. CONCLUSION. — Si la stabilité des complexes formés est adoptée pour critère permettant le classement du caractère accepteur d'électrons, on note que, quel que soit le donneur d'électrons, les dérivés bromés présenteraient un caractère accepteur d'électrons plus marqué que les dérivés chlorés. Corrélativement, on note pour les incréments de polarisation Δ P accompagnant la formation de ces complexes, des valeurs plus fortes dans le cas des dérivés bromés.

Ces résultats confirment donc, pour les interactions MX_4-base, l'influence de l'atome d'halogène déjà qualitativement notée (pour des bases *n* ou π) dans le cas ou l'atome central était le silicium [1]. Une interprétation de l'ensemble de nos résultats concernant cette influence de l'halogène, ainsi que celle de l'atome central est en cours de rédaction [4].

(*) Séance du 23 juin 1975.

(1) H. PEURICHARD, J. M. DUMAS et M. GOMEL, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 147.
(2) D. CLEVERDON, G. B. COLLINS et J. W. SMITH, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 4499.
(3) M. GUERIN, *Thèse*, Poitiers, 1975.
(4) J. M. DUMAS, *Thèse*, (en cours de rédaction).

Université de Poitiers,
Faculté des Sciences,
Laboratoire de Physico-Chimie des Diélectriques,
40, *avenue du Recteur-Pineau,*
86022 *Poitiers Cedex.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Contribution à la connaissance des vitraux du Moyen-Age. La présence du plomb et du cuivre et leur diffusion sélective dans les vitraux rouges des cathédrales françaises.* Note (*) de Mme **Martha Spitzer-Aronson**, présentée par M. Ivan Peychès.

Recherche des teneurs en plomb et cuivre des couches incolores et colorées des vitraux rouges et des variations de ces teneurs, telles que l'ancienne technique de fabrication par plongées alternatives et la diffusion sélective du cuivre et du plomb, les ont réparties.

Rôle « protecteur » du cuivre dans la réduction de l'oxyde de plomb par l'arsenic; réduction avec précipitation de plomb métallique et noircissement du verre là où, par diffusion, la teneur du cuivre diminue.

Pour étudier les variations de composition entre les nombreuses couches fines (allant jusqu'à 4-5 μ) colorées et incolores, à l'intérieur des vitraux rouges, il manquait une étude dont les méthodes les conservent intactes. Car chaque bout de vitrail parvenu jusqu'à nous, échappe à toute généralisation mais renferme une moisson d'informations non altérées par les siècles. Nous nous sommes attachée à retrouver ces variations de composition entre le verre coloré et incolore.

Nos études à l'intérieur de nombreux vitraux rouges — par microsonde électronique à rayons X, microscope électronique à balayage et analyseur ionique — n'ont relevé qu'exceptionnellement et en traces la présence du plomb dans les vitraux français, à partir du XIIe siècle et jusque vers la fin du XVe siècle, à moins que la teneur en plomb soit en dessous de la limite de détectabilité des appareils actuels (Jeol, Cameca, Camebax, Cambridge). Cette absence s'accorderait avec ce que dit W. Geilmann ([1]) contestant certaines analyses chimiques qui avaient décelé, entre autres éléments, du plomb dans les vitraux de Reims, Châlons et Amiens (XIIe et XIIIe siècle); à moins qu'il ne s'agisse du plomb de la « grisaille » ([2]).

Même avec le XVe siècle, nos études des « plaqués » rouges (quelques échantillons de LY-3 et un LY-4), n'ont pas décelé le plomb ni dans l'incolore ni dans la couche colorée. Avec le XVIe siècle, nous commençons à le trouver dans trois « plaqués » rouges différents de la région de l'Aube et dans un « faux-plaqué » rouge de Rouen.

Ainsi sur le AU-16, vitrail d'environ 2 mm d'épaisseur, de couvert-incolore de largeur 180-185 μ, de couche colorée en beau rouge uniforme de largeur 165 μ et de support-incolore formant le reste du vitrail, les quatre études à la microsonde révèlent une faible présence de plomb, égale dans les couches colorée et incolores.

Sur le AU-15, vitrail d'environ 2 mm d'épaisseur, le couvert-incolore de largeur 50 μ, la couche colorée de 110 μ d'un rouge grisâtre avec bordures incolores d'environ 5 μ la séparant de chaque coté par un filet fin sombre du couvert et du support-incolores, nous avons décelé une faible présence de plomb également répartie à travers les couches incolores et colorées.

Le RO-1 (fin XVe, début XVIe siècle) est un « faux-plaqué » (c'est le nom que nous proposons pour l'instant pour certains « plaqués » dont la couche colorée est constituée par un « feuilleté » fin comme au début du XIIIe siècle, et non pas de couleur uniforme

comme tous les « plaqués », dont d'ailleurs ils présentent toutes les autres caractéristiques). Dans RO-1, alternent dans la couche rouge une multitude de couches fines dont la couleur varie du rouge violacé au rouge jaunâtre en passant par le bleuté et le rouge intense, séparées par quelques couches très fines incolores. Malgré cette grande différence de nuances, toute la couche colorée présente une teneur presque constante, faible, pour le plomb et l'étain, grande pour le cuivre (ce dernier se traduisant par des pics). Le cuivre, le plomb et l'étain sont absents du couvert et du support incolores. Ici s'arrête leur analogie car leurs courbes de diffusion de chaque côté du rouge vers les incolores, diffèrent beaucoup : celles du plomb et de l'étain (qui ne diffusent pas) tombant à la limite optique de la couleur, celle du cuivre (diffusant facilement dans le verre) amorçant sa descente encore dans le rouge et la terminant dans l'incolore.

Nous avons un cas exceptionnel avec AU-9, XVIe siècle, « plaqué » d'environ 5 mm d'épaisseur, avec un couvert-incolore de largeur 185 μ, et une couche colorée d'un très beau rouge intense et uniforme de largeur 115 μ. Dans une Note [3] relative à l'étude de ce cas, nous attirions l'attention sur deux minces zones noires d'environ 5 μ chacune bordant la couche rouge de chaque côté, vers les couches incolores. La recherche de l'arsenic nous avait paru devoir conclure à sa présence limitée à la couche « plaquée ». Mais, dans certains cas, les méthodes d'analyse par microsonde ne permettent que difficilement de conclure entre divers éléments (plomb et arsenic, potassium et antimoine, par exemple), les nombreuses raies d'émission X pouvant parfois se superposer au même ordre ou à des ordres différents. Des analyses plus sélectives nous ont permis de séparer le plomb et l'arsenic et nous ont conduite à apporter des modifications à ce qui avait été dit. Dans AU-9, l'arsenic est en faible quantité et de concentration analogue dans les parties incolores et colorée. Au contraire, le plomb et le cuivre sont en grande quantité mais seulement dans la couche rouge et les bordures noires alors qu'ils sont absents dans les couches incolores.

CONCLUSIONS. — Il est généralement admis (en dehors des verres au plomb de l'Antiquité et de la « grisaille »-peinture sur verre du Moyen-Age européen) que le verre-cristal au plomb a été « réinventé » au XVIIe siècle par Ravenscroft en Angleterre.

Mais pour les verres colorés des vitraux, nos nombreuses études conduiraient à supposer l'existence en France, au XVIe siècle, de plusieurs équipes de verriers utilisant le plomb pour ce que l'on nommerait aujourd'hui, leurs « recherches » d'une meilleure production. RO-1 supposerait des essais pour faciliter l'obtention du rouge, en jetant — uniquement dans le pot à verre liquide avec cuivre — des cassures de vieux bronzes qui contiennent parfois une proportion de plomb supérieure à celle de l'étain. Cette supposition rejoindrait l'hypothèse de W. Geilmann, (*loc. cit.*) qui l'a renforçée avec des analyses de vieux bronzes. Par contre, il nous paraît difficile de supposer que les verriers connaissaient le rôle de l'étain, favorisant la solubilité du cuivre dans le verre, qui a été souvent étudiée depuis [4]. Considérer RO-1 comme un éventuel exemple de l'étalement des nuances rouges en « feuilleté » à l'intérieur d'un « plaqué », étalement facilité par la présence de l'étain, mériterait d'être encore étudié.

L'existence dans un rouge « plaqué » du XVIe siècle, des minces zones noires entre la couche rouge et celles incolores qui l'enserrent, pourrait s'expliquer par l'action réductrice de l'arsenic sur le plomb là où il est moins bien protégé par la présence du

cuivre dont la concentration a diminué vers les bords par sa diffusion vers les couches incolores. Dans la partie rouge de la couche colorée, le cuivre protégerait le plomb contre la réduction et préserverait la couleur rouge du noircissement.

(*) Séance du 7 juillet 1975.

(1) W. Geilmann, *Glastechnische Berichte*, Heft 4, 1955, p. 149.
(2) E. Frodl-Kraft, *Die Glasmalerei*, Schroll Wien, 1970.
(3) M. Spitzer-Aronson, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 1343.
(4) A. Ram et N. Prasad, *Centr. Glass et Ceram. Res. Inst. Bull.*, Indian, 1962, p. 256-269.

Laboratoire de Physique corpusculaire,
Collège de France,
11, *place Marcelin-Berthelot,*
75231 *Paris Cedex* 05.

CATALYSE. — *Isomérisation du méthylcyclopropane à température ambiante au contact de l'alumine activée au préalable sous hydrogène en présence de platine.* Note (*) de MM. **Can Hoang-Van**, **Alain-René Mazabrard**, **Claude Michel**, **Gérard Pajonk** et **Stanislas Jean Teichner**, transmise par M. Georges Champetier.

Le méthylcyclopropane est isomérisé à température ambiante en *cis*-butène-2 et en butène-1 en présence d'alumine ayant été mise au préalable en contact avec un catalyseur platine-alumine à 430°C, sous une atmosphère d'hydrogène.

Nous avons montré dans les Notes précédentes [(1), (2)] que l'alumine amorphe (aérogel) ayant été mise au préalable en contact avec un catalyseur nickel-alumine amorphe (aérogel) à 300°C sous une atmosphère d'hydrogène contient de l'hydrogène, probablement sous forme atomique, ayant migré depuis le catalyseur au nickel. Lorsque le catalyseur au nickel est ensuite soustrait de l'enceinte réactionnelle, grâce à un dispositif décrit précédemment (1), seule l'alumine restant alors dans l'enceinte sous atmosphère d'hydrogène, l'éthylène (50 cm^3) ajouté à 25 ou à 110°C au système réactionnel est converti en éthane (45 cm^3) après quelques dizaines d'heures, suivant la température (25 ou 110°C). Nous avons montré à cette occasion que l'hydrogénation pratiquement complète de l'éthylène implique la participation de l'hydrogène moléculaire de la phase gazeuse, suivant un mécanisme en chaînes, et de l'hydrogène probablement atomique ayant migré sur l'alumine depuis le catalyseur au nickel. Si ce deuxième type d'hydrogène est évacué, aucune hydrogénation de l'éthylène du mélange H_2-C_2H_4 n'est alors enregistrée. Une augmentation de la température d'activation préalable sous hydrogène en présence du catalyseur, de 300 à 430°C a pour effet d'interdire l'hydrogénation de l'éthylène dans les conditions précédentes (1), à 25 ou à 110°C.

Il a été tentant de démontrer que d'autres métaux que le nickel, et notamment le platine, conduisent également à une activation comparable de l'alumine. Il a été alors observé que l'alumine delta (et non plus l'aérogel de l'alumine amorphe) peut être activée sous hydrogène en présence du catalyseur platine-alumine, mais la température de cette activation doit être de 430°C et non plus de 300°C. Après que le catalyseur ait été soustrait de l'enceinte réactionnelle et isolé, l'éthylène (50 cm^3) est hydrogéné presque totalement en éthane à 110°C en quelques heures, mais la réaction n'est plus alors radicalaire en chaînes, avec la participation de l'hydrogène ayant migré sur l'alumine depuis le catalyseur au platine. En effet, une évacuation préalable de cet hydrogène, même à 430°C, reste sans effet sur l'hydrogénation de l'éthylène à 110°C d'un mélange H_2-C_2H_4 qui se poursuit avec la même vitesse qu'en l'absence de cette évacuation. De plus, alors que l'introduction de quelques parties par million de monoxyde d'azote NO au cours de l'hydrogénation de l'éthylène sur l'alumine amorphe préalablement activée sous hydrogène en présence de catalyseur au nickel, suffisait pour arrêter complètement cette réaction, ce qui démontrait le caractère radicalaire de celle-ci, l'introduction de NO est sans effet dans le cas du système platine-alumine delta.

Force est donc d'admettre que l'hydrogène ayant migré sur l'alumine delta depuis le platine, modifie la surface de l'alumine en créant des sites susceptibles d'hydrogéner l'éthylène à 110°C, par un mécanisme conventionnel et non plus radicalaire.

Alors que les études en cours se poursuivent pour déterminer si ce changement de mécanisme est lié à la nature du métal catalyseur (Ni ou Pt) ou à la nature de l'alumine (aérogel d'alumine amorphe ou alumine delta), notre attention s'est portée sur un comportement inhabituel d'un catalyseur au platine déposé sur l'alumine amorphe ([3]) lorsque celui-ci est dilué par de l'alumine amorphe ([4]) pure et utilisé ensuite dans l'hydrogénation du méthylcyclopropane ([5]).

Aussi, les mêmes expériences que celles relatives à l'hydrogénation de l'éthylène, ont été effectuées dans le même dispositif ([1]) avec le catalyseur platine-alumine amorphe activant l'alumine pure en vue de la réaction du méthyleyelopropane.

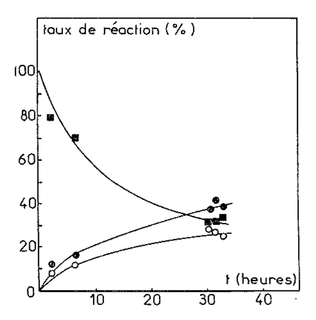


Fig. 1. — Isomérisation du méthylcyclopropane à 25°C : ■ méthylcyclopropane, ● butène-1, ○ *cis*-butène-2.

L'alumine amorphe a été ainsi mise en contact avec le catalyseur platine-alumine amorphe et après évacuation (10^{-5} Torr) pendant 8 h à 430°C elle a été soumise à l'action d'hydrogène (760 Torr) à la même température pendant 14 h. La température du réacteur a été ensuite abaissée (en 1 h 30 mn) jusqu'à 25°C et la nacelle ([1]) contenant le catalyseur a été soustraite du système réactionnel et isolée. Dans ces conditions, le réacteur ne contient que de l'alumine sous une atmosphère d'hydrogène. A ce système ont été alors ajoutés 50 cm^3 d'un mélange de méthyleyelopropane (7,6 %) et d'hélium. L'analyse par chromatographie en phase gazeuse des prises d'essai a alors montré la formation, à 25°C, en quantités croissantes avec le temps, de deux nouveaux composés, butène-1 et *cis*-butène-2. L'équilibre a été réalisé au terme d'une trentaine d'heures et la phase gazeuse a pris sensiblement la composition suivante : méthycylclopropane : 30 %, *cis*-butène-2 : 40 %, butène-1 : 30 %. Aucun produit d'hydrogénation ou de craquage n'a été détecté (*fig.* 1).

Un essai témoin, réalisé dans les mêmes conditions que l'essai précédent, sauf que le catalyseur platine-alumine était absent du système réactionnel lors de l'activation sous hydrogène, a montré l'absence de toute isomérisation du méthyleyelopropane. Un autre essai témoin où l'activation a été réalisée en présence du catalyseur platine-alumine mais sous atmosphère d'hélium, a, de même, été négatif lorsqu'ensuite un mélange d'hélium et de méthyleyelopropane a été introduit à 25°C sur l'alumine après la soustraction du catalyseur.

Il est ainsi démontré que c'est bien le traitement préalable de l'alumine amorphe à 430°C en présence du catalyseur au platine et d'hydrogène qui confère à l'alumine des propriétés isomérisantes à température ambiante. Il importe également de mentionner que la migration du platine du catalyseur vers l'alumine pure doit être exclue, car dans le cas contraire le seul produit de la réaction, détectable dans ces conditions, serait l'isobutane ([5]).

Lorsqu'après le premier essai d'isomérisation, l'alumine pure est évacuée à 430°C sous 10^{-5} Torr, traitée ensuite à la même température sous hélium (760 Torr) pendant 3 h puis refroidie à 25°C et additionnée de 50 cm^3 de mélange hélium-méthylcyclopropane (7,6 %), les mêmes produits d'isomérisation, dans les mêmes proportions sont détectés au terme d'une trentaine d'heures. Ces essais démontrent qu'une seule activation de l'alumine en présence du catalyseur au platine et d'hydrogène, est suffisante pour lui conférer des propriétés isomérisantes à 25°C et que, de plus, l'hydrogène n'intervient pas dans le mécanisme de l'isomérisation squelettale du méthylcyclopropane.

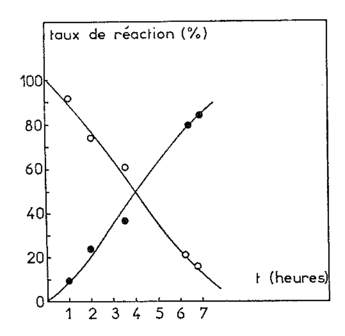


Fig. 2. — Hydrogénation de l'éthylène à 160°C :
○ éthylène, ● éthane.

La réaction d'hydrogénation des isomères oléfiniques formés en présence d'alumine et d'hydrogène est possible à partir de 133°C environ. Le butane normal se forme alors plus rapidement aux dépens du *cis*-butène-2 qu'aux dépens du butène-1.

Enfin, l'échantillon d'alumine ayant servi à l'essai précédent a été évacué (10^{-5} Torr) à 160°C pendant 1 h puis, à cette même température, une pression de 760 Torr d'hydrogène a été réalisée et 50 cm^3 d'éthylène ont été introduits. L'hydrogénation de la presque totalité d'éthylène en éthane a été alors constatée au terme de 7 h (*fig.* 2), donc pratiquement de la même manière que dans le cas des expériences effectuées avec l'alumine delta et le catalyseur au platine, mentionnées au début de cette Note. Une deuxième réaction d'hydrogénation sensiblement complète de l'éthylène, exigeant une vingtaine d'heures à 142°C, a permis de vérifier que l'énergie d'activation de la réaction est de 18 kcal/mole, la même que pour l'alumine delta activée en présence du catalyseur au platine.

En conclusion, il semble établi que la migration de l'hydrogène sur l'alumine amorphe, depuis le platine, confère à l'alumine des sites isomérisants à 25°C vis-à-vis du méthylcyclopropane et hydrogénants vers 140°C vis-à-vis de l'éthylène et des butènes. De telles propriétés catalytiques à des températures aussi faibles n'ont jamais encore été mentionnées pour l'alumine.

(*) Séance du 23 juin 1975

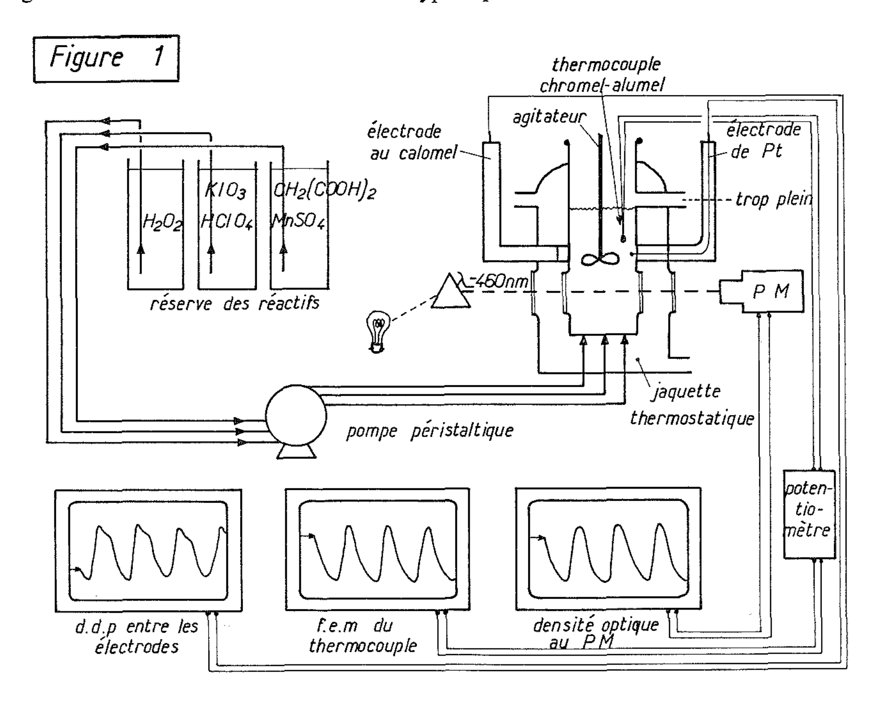
(1) G. E. E. GARDES, G. PAJONK et S. J. TEICHNER, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 191.
(2) G. E. E. GARDES, G. PAJONK et S. J. TEICHNER, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 659.
(3) C. HOANG-VAN, P. A. COMPAGNON et S. J. TEICHNER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 1226.
(4) C. HOANG-VAN et S. J. TEICHNER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1498.
(5) P. A. COMPAGNON, *Thèse*, n° 7525, Lyon, 1975.

Laboratoire de Thermodynamique
et Cinétique chimiques,
Laboratoire associé au C. N. R. S. n° 231,
Catalyse appliquée et Cinétique hétérogène,
Université Claude-Bernard (*Lyon I*),
43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69621 *Villeurbanne.*

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE. — *Étude d'une réaction chimique périodique. Diagramme des États.* Note (*) de MM. **Adolphe Pacault**, Correspondant de l'Académie, **Patrick de Kepper**, **Patrick Hanusse** et Mme **Annie Rossi.**

On présente le diagramme des états d'une réaction chimique périodique parfaitement entretenue dans un réacteur continu agité. Ceci revient à déterminer la frontière entre les états oscillants et états non oscillants du système.

Dans une Note récente (1) nous avons décrit un réacteur (*fig.* 1) particulièrement adapté à l'étude systématique des réactions chimiques périodiques. Il nous a permis d'établir un diagramme des états stationnaires dans l'hyperespace des contraintes.



Précisons le vocabulaire utilisé.

L'objet d'étude est la transformation chimique dans le réacteur, de l'iodate de potassium, de l'eau oxygénée, de l'acide malonique, de l'acide perchlorique et du sulfate de mangagnèse en solution aqueuse (1).

Les contraintes ou variables contrôlées par l'observateur, sont l'agitation, le rayonnement la température, la pression, le temps de renouvellement τ_R, rapport du volume du réacteur au débit volumique total et les concentrations $[A_i]_0$ de l'espèce chimique entrante A_i dans le réacteur après mélange et avant toute réaction, soit au total dix contraintes.

Il appartient à l'observateur de s'assurer expérimentalement que l'ensemble des contraintes choisi est suffisant pour que soit vérifié l'axiome du déterminisme. L'ensemble des contraintes est synonyme de milieu extérieur ou environnement.

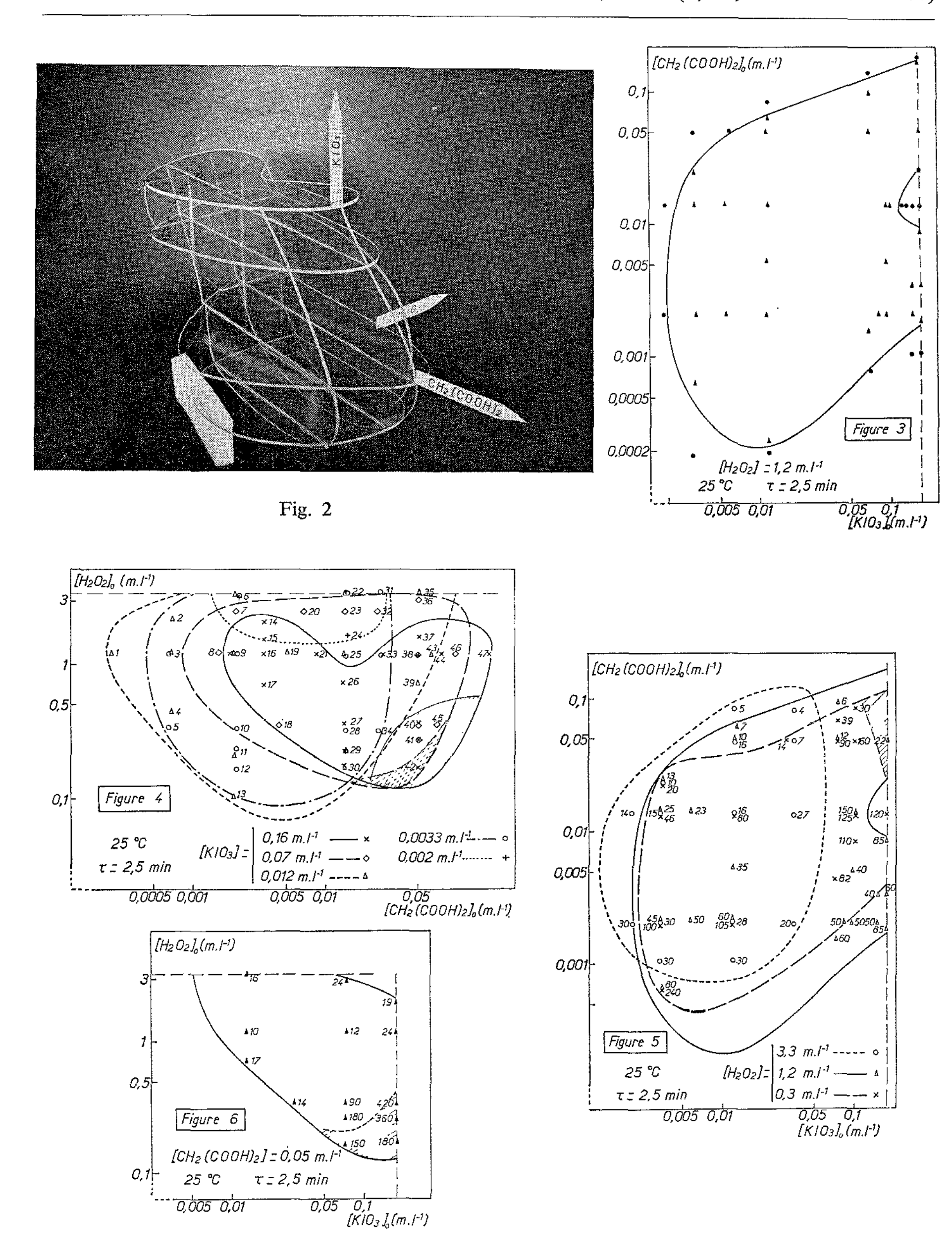


Fig. 2

Les réponses ou variables mesurées au cours de l'évolution de l'objet d'étude, sont la température, le potentiel d'oxydo-réduction et la concentration de l'iode : espèce chimique intermédiaire se formant au cours de la réaction chimique. L'ensemble des réponses n'est jamais exhaustif, il est synonyme de système.

L'objet d'étude est la réunion du système et de son environnement.

Tableau I

Espace des trois contraintes C_j: C_1	C_2	C_3	Avec deux autres contraintes constantes		Numéro des figures
$[H_2O_2]_0$,	$[CH_2(CO_2H)_2]_0$,	$[KIO_3]_0$........	T = 25°C	τ = 2,5 mn	4, 5, 6
			T = 38°C	τ = 2,5 mn	7, 8, 9
			T = 25°C	τ = 8,5 mn	10, 12, 11
T,	$[CH_2(CO_2H)_2]_0$,	$[KIO_3]_0$........	$[H_2O_2]$ = 0,33 ml^{-1}	τ = 2,5 mn	13

Tableau II

1...	△ 120	6...	△ 28 ○ 30 + 30	11...	○ 115	16...	× 65	21...	× 85
2...	△ 40	7...	◇ 25	12...	△ 107	17...	× 135	22...	+ 14 △ 16 ○ 15
3...	△ 96 ○ 80	8...	◇ 60	13...	○ 140	18...	◇ 82	23...	◇ 25
4...	△ 150	9...	× 85 △ 60 ○ 45	14...	× 30	19...	△ 35	24...	+ 18
5...	○ 240	10...	○ 100	15...	× 55	20...	◇ 25	25...	△ 20 ○ 24
26...	× 120	31...	○ 10	36...	◇ 24	41...	◇ 180 × 360	46...	◇ 6
27...	× 120	32...	◇ 12	37...	× 19	42...	× 180	47...	× 4
28...	○ 46	33...	× 90 ○ 13	38...	△ 12 ○ 10 × 24	43...	△ 7		
29...	△ 80 ○ 52	34...	○ 20	39...	△ 17	44...	× 7		
30...	× 95 △ 130	35...	△ 16	40...	× 420 ◇ 90	45...	◇ 39		

Un état du système est un ensemble de valeurs des réponses pour un ensemble donné de contraintes. Un vocable unique peut désigner un ensemble d'états; ainsi lorsque les valeurs des réponses sont des fonctions périodiques du temps, l'état sera dit oscillant et caractérisé par sa période. L'identité des contraintes et des réponses de même nature définit la transformation réversible ou l'équilibre.

Diagramme des états. — Le diagramme des états représente dans l'hyperespace des contraintes les états oscillants séparés des états non oscillants par des surfaces.

Ce diagramme fut établi de la manière suivante : les cinq contraintes agitation, rayonnement, pression de 1 atm, $[HClO_4]_0 = 0{,}056$ M et $[MnSO_4]_0 = 0{,}004$ M, sont toujours restées constantes. Des cinq autres contraintes C_j, trois sont les coordonnées d'un trièdre rectangle C_1, C_2, C_3 pendant que deux autres restent constantes (tableau).

Bien que démonstrative la représentation tridimensionnelle $C_1\ C_2\ C_3$ (*fig.* 2) n'est guère exploitable et la représentation plane lui est préférée : chaque trièdre $C_1\ C_2\ C_3$ est figuré par trois plans $C_1\ C_2$, $C_2\ C_3$, $C_1\ C_3$ sur lesquels sont respectivement projetées les coupes correspondant à différentes valeurs de C_3, C_1, C_2 (tableau I). Ainsi $[H_2O_2]_0$, T, τ étant fixés par exemple, chaque couple de valeur de $[KIO_3]_0$ et $[CH_2(CO_2H)_2]_0$ représente un

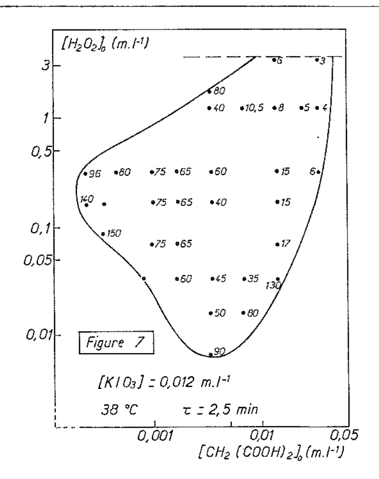


Figure 7

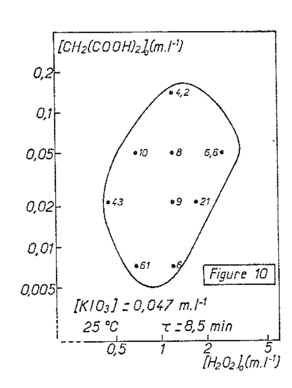


Figure 10

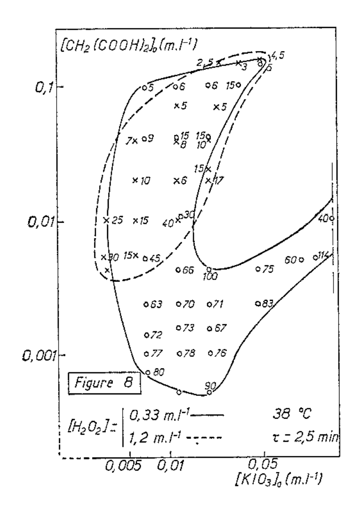


Figure 8

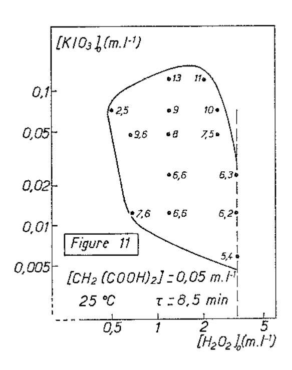


Figure 11

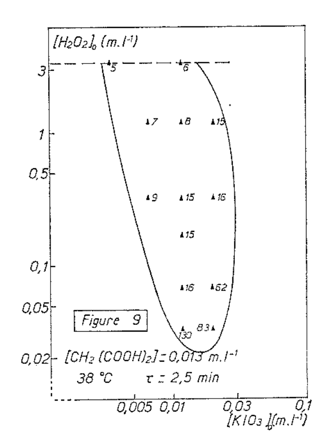


Figure 9

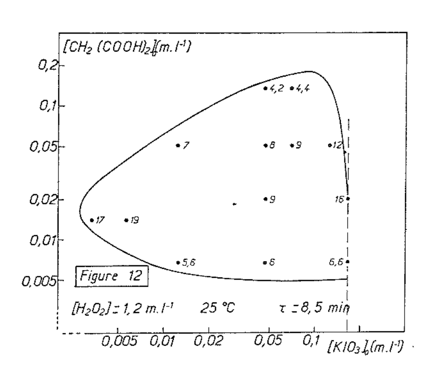
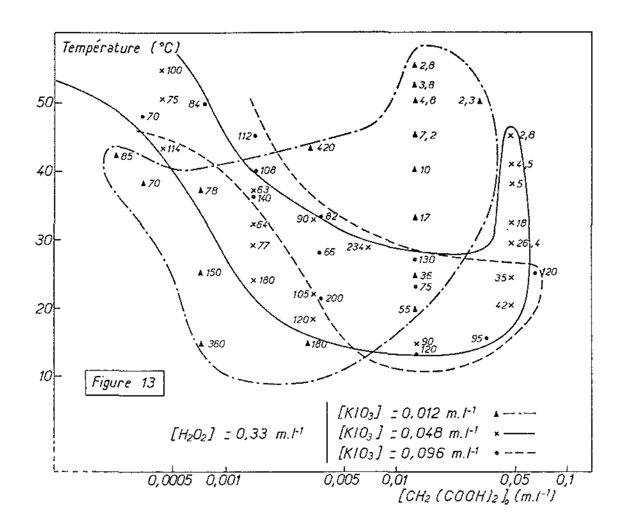
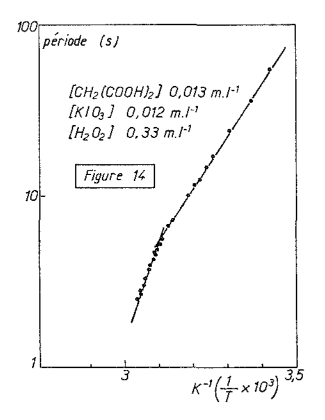
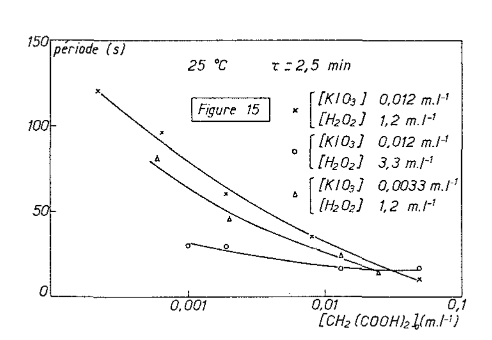


Figure 12

état oscillant (▲) ou non oscillant (●) (*fig.* 3). Toutes les figures sont établies de cette manière, mais pour ne pas les surcharger, seuls les états oscillants y sont indiqués avec leur période, exception faite de la figure 4 où les numéros renvoient aux périodes indiquées dans le tableau II.







Quelques remarques : certaines limites des volumes correspondent, soit à des impératifs réactionnels comme la limite de solubilité de l'iodate de potassium $[KIO_3]_0 = 0{,}17$ M au delà duquel le système devient hétérogène (*fig.* 3, 5, 6, 8, 12), soit à des limitations expérimentales non inéluctables, comme la concentration de l'eau oxygénée $[H_2O_2]_0 = 3{,}3$ M (*fig.* 4, 6, 7, 9, 11). Les périodes des états oscillants varient dans de larges limites, leur distribution n'est pas aléatoire, et l'examen des figures précédentes fait apparaître des continuités que peuvent illustrer la figure 14, logarithme de la période en fonction de l'inverse de la température, et la figure 15, où la période est portée en fonction de $[CH_2(COOH)_2]_0$. L'analyse quantitative de ces variations échappe à toute intuition et passe par l'exploitation d'un schéma réactionnel en cours d'étude.

Les parties du diagramme des états à périodes longues sont difficiles à établir. Notons enfin qu'il n'est pas exclu qu'aux mêmes contraintes correspondent plusieurs états stationnaires de stabilités différentes, comme c'est le cas par exemple dans les zones hachurées des figures 4, 5 et 6.

Nous étudierons ces phénomènes plus en détail dans une prochaine publication consacrée aux transitions entre états.

(*) Séance du 7 juillet 1975.

([1]) A. Pacault, P. de Kepper et P. Hanusse, *Comptes rendus*, 280, série B, 1975 p. 158.

Centre de Recherches Paul-Pascal,
Domaine universitaire,
33405 *Talence.*

PHOTOCHIMIE ORGANIQUE. – *Influence des substituants et du solvant sur le rendement quantique de photodimérisation des dérivés de l'anthracène.* Note (*) de M. **Alain Castellan**, transmise par M. Raymond Calas.

La détermination du rendement quantique de photodimérisation de 24 dérivés de l'anthracène (16 mono, 6 di et 2 trisubstitués) dans divers solvants (benzène, éthanol et acétonitrile) a permis de passer en revue l'influence de l'effet stérique, de la dissymétrie de charge sur les sommets méso, des atomes d'halogènes et des groupes (à doublet *n*) capables d'induire des transitions n, π^*, sur l'efficacité de la réaction.

Dans deux publications précédentes [(1), (2)] nous avons étudié le mécanisme de la photodimérisation des acènes en solution et plus particulièrement celui de l'anthracène et de quelques-uns de ses dérivés mésosubstitués. Ainsi nous avons montré que l'état singulet excité S_1 était l'état photoréactif et calculé la constante de vitesse apparente (k_{dim}) de la réaction

$$^1A + A \xrightarrow{k_{\text{dim}}} A_2 \text{ (photodimère)}.$$

Nous avons postulé (2) qu'un excimère est toujours l'intermédiaire de la photodimérisation, ce qui nous a permis de calculer la constante de vitesse de transformation de l'excimère en dimère (véritable indice de réactivité) pour l'anthracène et le diméthyl-9.10 anthracène. En outre, dans le cas des dérivés monomésosubstitués de l'anthracène, la fluorescence d'excimère a été attribuée à un excimère tête à tête et la dimérisation à un excimère tête à queue (2); donc pour ces dérivés il était très difficile d'atteindre les valeurs expérimentales des constantes de vitesse de transformation de l'excimère en dimère.

TABLEAU I

*Rendements quantiques de dimérisation de dérivés de l'anthracène, du benzanthracène-*1.2 *et du méthyl-*7 *benzanthracène-*1.2

Composés	Φ_D	Solvant	Composés	Φ_D	Solvant
A	0,072 (6)	B	Méthyl-2 A	0,048	B
	0,13	Acé	Cyano-1 A	0,035	B
Méthyl-9 A	0,15	B	Cyano-2A	0,080	B
	0,105 (7)	E	Chloro-1 A	0,032	B
	0,21	Acé	Chloro-2 A	0,047	B
Éthyl-9 A	0,085	B	Dicyano-1.10 A	0,044	B
Isopropyl-9 A	0,0075	B	Diméthyl-1.10 A	0,088	B
Méthoxy-9 A	0,105	B	Méthyl-1 cyano-10 A	0,125	B
Fluoro-9 A	0,10	B	Méthyl-9 méthoxy-10 A	0,009	B
Chloro-9 A	0,074	B	Diméthyl-9.10 A	0,004	B
Bromo-9 A	0,05	B	Méthyl-9 cyano-10 A	0,10	B
Cyano-9 A	0,095	B		0,20	Acé
	0,11	Acé	Dichloro-1.8 méthyl-9 A (*)	0,0036	Éther
Acétyl-9 A	0,0002	B	Dichloro-1.8 méthyl-10 A (*)	0,0081	Éther
Formyl-9 A	0,0009 (8)	B	Benzanthracène-1.2	0,0075	B
Méthyl-1 A	0,067	B	Méthyl-7 benzanthracène-1.2	0,016 (9)	

A, anthracène; Φ_D, rendement quantique de formation des photodimères; B, benzène; Acé, acétonitrile; E, éthanol 95 %; longueur d'onde d'irradiation, 366 nm; température : 23°C.
Concentration 0,01 M [excepté pour (*) où elle est de 0,0075 M].

Par ailleurs, un regain d'intérêt s'étant manifesté pour l'étude de la photochimie de ces dérivés à l'état solide [(3), (4)] et pour celle des photochromes à deux chromophores aromatiques (5), nous avons jugé utile de déterminer les rendements quantiques (c'est-à-dire l'efficacité) de la photodimérisation d'une série de dérivés mono, di et trisubstitués de l'anthracène.

1. RÉSULTATS. — Nous avons rassemblé dans le tableau I les rendements quantiques initiaux de photodimérisation, en solution désoxygénée (gel et dégel) de plusieurs dérivés anthracéniques. Pour cela nous avons déterminé la vitesse initiale de disparition du monomère et mesuré l'intensité lumineuse absorbée (au temps zéro) à l'aide d'une thermopile. Dans le cas où plusieurs photodimères isomères peuvent se former à partir d'un même monomère, nous indiquons le rendement quantique total de formation de ces dimères.

2. DISCUSSION. — L'examen du tableau montre que la variation des rendements quantiques (efficacité de réaction) est sensible aux facteurs déjà invoqués par d'autres auteurs qui basaient leur interprétation sur des rendements chimiques : effet stérique [(10), (11)], dissymétrie de charge sur les sommets méso (12), effet des atomes d'halogènes (13). Nous avons examiné, en outre, l'influence du solvant et celle des substituants (à doublet n) capables d'induire des transitions n, π^* $\left(\rangle C=O\right)$.

1° *Effet stérique.* — Cet effet mis en évidence par Calas et Lalande (10) permet d'expliquer la baisse du rendement quantique de dimérisation du méthyl-9 anthracène à l'isopropyl-9 anthracène alors que la grosseur du substituant augmente; un groupe tertiobutyle en méso inhibe totalement la réaction. En solution le dichloro-1.8 méthyl-10 anthracène se dimérise plus facilement que son isomère le dichloro-1.8 méthyl-9 anthracène. Ce résultat est bien en accord avec ceux obtenus par Bouas-Laurent et Lapouyade (11) qui ont montré que l'effet péri entre les atomes de chlore et le groupe méthyle dans l'isomère substitué en 9 défavorise la dimérisation par rapport à l'isomère substitué en 10.

2° *Dissymétrie de charge sur les sommets méso.* — Pour un même substituant en position 10 (le groupe cyano), la différence de densité de charge des carbones méso de la molécule dans l'état fondamental varie dans le même sens que le rendement quantique de dimérisation quand on passe d'un groupe cyano au groupe méthyle sur le sommet 1. Nous avons rapporté cette correspondance dans le tableau II à l'aide des valeurs de différence de charge en méso (Δq) calculée par la méthode HMO par Bouas-Laurent et Leibovici (12).

TABLEAU II

Relation entre la dissymétrie de charge sur les sommets méso et Φ_D

Composés	Δq	Φ_D
Dicyano-1.10 A	0,198	0,044
Cyano-9 A	0,223	0,095
Méthyl-1 cyano-10 A	0,231	0,125

3° *Effet des atomes d'halogènes.* — Lapouyade, Bouas-Laurent et Calas (13) ont trouvé une diminution de la vitesse de dimérisation du fluoro-9 anthracène au bromo-9 anthracène. Ils ont attribué ce résultat à l'influence stérique et électronique (dissymétrie de charge

sur les sommets méso) des substituants et à l'effet d'atome lourd : quand la masse de l'halogène augmente, le passage intersystème vers l'état triplet s'accroît et la durée de vie de l'état singulet diminue. Nous confirmons ici leurs résultats en les précisant.

4° *Influence des substituants (à doublet n) capable d'induire des transitions n, π** $\left(\rangle C=O\right)$. — Dans le benzène, des composés comme le formyl-9 et l'acétyl-9 anthracènes ont un rendement quantique très faible. Il est possible qu'un état triplet n, π^* voisin du premier état singulet excité π, π^* dépeuple cet état ([14]) si les calculs d'El Sayed ([15]) s'appliquent dans ce cas.

5° *Effet de solvant.* — Il ne semble pas que la dimérisation vraie soit très sensible à la polarité du solvant; ceci n'est plus le cas pour la dimérisation croisée ([16]); on observe au maximum un facteur 2. Les écarts des rendements quantiques sont assez faibles quand on passe du benzène à l'acétonitrile alors que les différences de constantes diélectriques sont importantes [benzène 2,27 à 25°C et acétonitrile 37,5 à 20°C ([17])]. Les rendements quantiques de dimérisation sont plus élevés dans l'acétonitrile que dans le benzène, ils vont dans le même sens que la constante de vitesse (k_c) d'un processus bimoléculaire contrôlé par la diffusion ([18]) dans ces solvants ($k_c = 1{,}07.10^{10}$ $M^{-1}.s^{-1}$ pour le benzène et $k_c = 1{,}96.10^{10}$ $M^{-1}.s^{-1}$ pour l'acétonitrile à 25°C [([18]), ([19])]). Par contre, pour le méthyl-9 anthracène, le rendement quantique de dimérisation dans l'éthanol est supérieur à celui trouvé dans le benzène, alors que l'ordre des constantes de diffusion est inversé [$k_c = 0{,}61.10^{10}$ pour l'éthanol à 25°C ([19])].

3. Conclusion. — Nous avons pu relier aux rendements quantiques les facteurs empiriques qui affectent la dimérisation : l'effet stérique, la dissymétrie de charge sur les sommets méso, l'effet des atomes d'halogène et des groupes (à doublet *n*) capables d'induire des transitions n, π^*. Nous avons montré en outre, comme pour les modes de formation et de désactivation des excimères ([10]), que l'efficacité de la photodimérisation était assez peu sensible à l'effet de solvant.

(*) Séance du 16 juin 1975.

([1]) A. Castellan, R. Lapouyade et H. Bouas-Laurent, *Bull. Soc. chim. Fr.* (soumis à l'éditeur).
([2]) A. Castellan, R. Lapouyade et H. Bouas-Laurent, *Bull. Soc. chim. Fr.* (soumis à l'éditeur).
([3]) J. P. Desvergne, H. Bouas-Laurent, R. Lapouyade, J. Gaultier, C. Hauw et F. Dupuy, *Mol. and Liquid. Cryst.*, 19, 1972, p. 63. et références citées.
([4]) G. M. J. Schmidt, *Pure and Appl. Chem.*, 27, 1971, p. 647 et références citées.
([5]) F. C. de Schryver et J. Put, *Ind. Chim. Belge*, 37, 1972, p. 1107.
([6]) D'après ([21]), Φ_D est de 0,055 dans le cyclohexane et indépendant de la longueur d'onde d'irradiation entre 254 et 366 nm.
([7]) 0,083 d'après Cherkasov ([22]).
([8]) Les résultats de Suppan ([23]) sont du même ordre de grandeur.
([9]) Nous avons réalisé la dimérisation de ce composé, inconnue jusqu'alors. Par analogie avec le méthyl-9 anthracène, nous pensons que la structure du dimère doit être tête à queue.
([10]) R. Calas et R. Lalande, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 763-766 et 770 et 1960, p. 144 et 148.
([11]) H. Bouas-Laurent et R. Lapouyade, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6922.
([12]) H. Bouas-Laurent et C. Leibovici, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1847.
([13]) R. Lapouyade, H. Bouas-Laurent et R. Calas, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1674.
([14]) T. Masumoto, M. Sato et S. Hirayama, *Chem. Phys. Letters*, 13, 1972, p. 13.
([15]) M. A. El Sayed, I. U. A. P. C., Photochemistry III [Saint-Moritz, Butterworths (London). 1970, p. 475].
([16]) H. Bouas-Laurent et R. Lapouyade, *Chem. Comm.*, 1969, p. 817.

([17]) S. L. MUROV, *Handbook of Photochemistry*, M. Dekker, New York, 1973, p. 55 et 85.
([18]) Calculée à partir de la formule k_c = 8RT/3 000η, où η est la viscosité du solvant ([19]).
([19]) J. G. CALVERT et J. N. PITTS Jr., *Photochemistry*, J. Wiley, Interscience, New York, 1966, p. 626.
([20]) J. B. BIRKS, *Photophysics of Aromatic Molecules*, J. Wiley, Interscience, New York, 1970, p. 325.
([21]) E. M. PEREIRA, M. F. THOMAZ et C. L. BRAGA, *Rev. Fis. Quim. Engenharia*, 3, série A, 1971, p. 21.
([22]) A. S. CHERKASOV et T. M. VEMBER, *Opt. and Spectr.*, 6, 1959, p. 503.
([23]) P. SUPPAN, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 4469.

Laboratoire de Chimie organique
et Équipe de recherche
associée au C. N. R. S. n° 167
(*Photophysique et photochimie moléculaire*),
Université de Bordeaux I,
33405 *Talence*.

CHIMIE DES SOLIDES. — *Sur une nouvelle phase antiferromagnétique :* $(M_{1-4x}A_x)VO_{3-\varepsilon}$ [M = Li, Na; A = Th, Np^{IV}]. Note (*) de M. **William Freundlich**, Mme **Monique Pagès** et M. **Alfred Erb**, présentée par M. Georges Champetier.

La substitution dans les métavanadates alcalins MVO_3 d'une faible proportion de M par Th ou Np^{IV} entraîne la réduction partielle du vanadium V avec formation d'une solution solide antiferromagnétique. $[M_{1-4x}A_x]VO_{3-\varepsilon}$ pour $0,10 < x < 0,14$.

Dans le cadre de la cristallochimie des vanadates il nous a paru intéressant de tenter la synthèse de métavanadates doubles d'actinides tétravalents avec les alcalins.

Ce travail concerne l'étude des systèmes : métavanadates de Li ou Na-métavanadate de Th ou de Np^{IV}.

Réactions dans l'état solide. — Dans tous les systèmes étudiés on identifie une seule phase homogène dans un domaine restreint de compositions compris entre 25 et 28 % moles de $A(VO_3)_4$. Elle est obtenue par recuit prolongé de 150 h à 520°C.

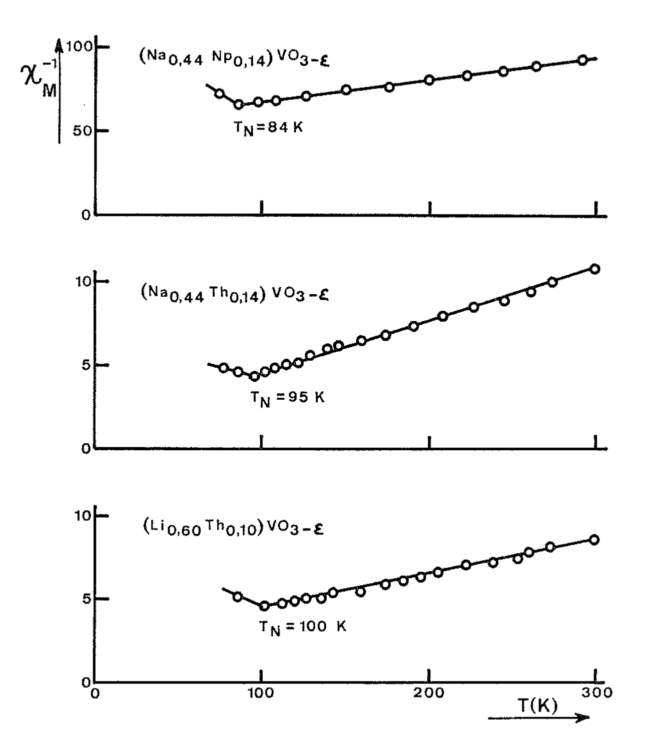
Les spectres de diffraction X présentent une grande analogie entre eux avec toutefois des raies supplémentaires de faible intensité pour la phase avec le sodium (tableau).

Tableau

$(Na_{0,44}Np_{0,14})VO_{3-\varepsilon}$		$(Li_{0,60}Th_{0,10})VO_{3-\varepsilon}$		$(Na_{0,44}Th_{0,14})VO_{3-\varepsilon}$			
d (Å)	I/I_0	*d* (Å)	I/I_0	*d* (Å)	I/I_0	*d* (Å)	I/I_0
7,0	70	6,43	100	7,01	100	2,91	10
4,76	50	5,72	2	5,78	2	2,744	48
3,58	100	4,817	12	5,33	1	2,575	15
3,20	25	3,805	5	4,84	28	2,440	2
3,14	18	3,613	38	3,86	7	2,420	1
3,10	15	3,217	10	3,645	75	2,330	2
3,01	37	3,140	3	3,504	10	2,320	1
2,85	18	2,900	9	3,445	2	2,274	22
2,83	5	2,730	22	3,211	15	2,136	2
2,69	83	2,560	6	3,114	5	2,072	5
2,52	18	2,402	1	3,070	1	1,930	5
2,27	15	2,260	5	3,015	19	1,879	31
2,23	18	2,200	3	2,990	2		
2,03	12	2,140	5				
1,91	12	2,065	3				
1,89	15	1,916	2				
1,84	65	1,865	15				

Analyse thermique et préparation de monocristaux. — L'analyse thermique différentielle a permis de préciser les données des principaux paliers d'invariance. La phase présente une fusion non congruente.

Système	Eutexie t(° C)	Péritexie t(° C)	Paliers invariants t(° C) (non interprétés)
$LiVO_3$-$Th(VO_3)_4$	574	620	578 } entre 25 et 100 mol %
$NaVO_3$-$Th(VO_3)_4$	544	594	580 } $A(VO_3)_4$
$NaVO_3$-$Np(VO_3)_4$	530	574	580 de 25 à 50 mol %
			630 au-dessus de 50 mol %



Les monocristaux isolés à partir de mélanges à diverses compositions sont isotypes pour le sodium et le lithium. Ils appartiennent au système monoclinique ($P\,2_1$ ou $P\,2_1/m$) avec les paramètres :

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β°
Phase avec lithium....	11,90	3,61	6,67	105
Phase avec sodium....	12,00	3,60	7,30	108

Les données cristallographiques ne permettent pas d'indexer les spectres de diffraction X des phases correspondantes identifiées dans l'état solide.

Ni l'analyse thermique, ni la diffraction X à haute température n'ont permis de conclure avec certitude qu'il s'agit d'une tranfsormation allotropique.

Mesures magnétiques. — Les mesures de variation de susceptibilité magnétique en fonction de la température, de l'azote liquide à la température ambiante, ont été effectuées sur la phase « basse température ».

Dans tous les cas elle présente un antiferromagnétisme (voir *fig.*).

ÉTUDE DE LA PHASE. — Les moments magnétiques effectifs pour les phases avec A = Th (1,60 à 1,90 μ_β) indiquent qu'environ 1 atome de vanadium sur 7 se trouve au degré d'oxydation IV. Ceci s'accorde bien avec la perte de poids (≃ 1 %) observée au cours de l'élaboration de la phase et qui correspondrait à un départ d'oxygène.

D'après ces remarques et compte-tenu du domaine d'homogénéité cette phase peut être formulée :

$$[M_{1-4x} A_x] VO_{3-\varepsilon} \qquad \text{avec} \quad 0{,}10 \leqq x \leqq 0{,}14.$$

On met ainsi en évidence la possibilité de substituer dans les métavanadates alcalins une faible proportion d'un élément monovalent par un tétravalent. Cette substitution entraîne la formation d'une nouvelle phase avec réduction partielle du vanadium V en vanadium IV.

(*) Séance du 16 juin 1975.

(1) M. Pages et W. Freundlich, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 2181.
(2) P. Mahe et M. R. Lee, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 307.

Laboratoire de Chimie minérale,
E. R. 9, C. N. R. S.,
Université Pierre-et-Marie-Curie,
4, *place Jussieu,*
75005 *Paris ;*

Laboratoire Curie,
LA. 198, *C. N. R. S.,*
Institut du Radium,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75005 *Paris.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Copolymérisation de la pyrrolidone-2 et de ses dérivés méthylés : détermination de la composition et étude comparative des polymérisabilités.* Note (*) de MM. **André Deratani** et **Hikaru Sekiguchi**, présentée par M. Georges Champetier.

La copolymérisation anionique de la pyrrolidone-2 et de ses dérivés méthylés a été réalisée et la composition des produits obtenus déterminée par résonance magnétique nucléaire. L'étude des rapports de réactivité r_1 et r_2, calculés grâce à la variation du taux d'incorporation en motifs méthylés a permis de mettre en relief la faible polymérisabilité de ces monomères et la sélectivité avec laquelle les catalyseurs incorporent ces motifs selon la nature du cation.

La polymérisation par ouverture de cycle des lactames à cinq et six chaînons (pyrrolidone-2 et pipéridone-2) est maintenant bien connue. Mais peu de recherches [(1), (2)] ont été entreprises sur des mesures de réactivité (polymérisabilité) de divers lactames d'une même série donc comparables entre eux.

Notre choix s'est porté sur le cycle pyrrolidone, dont la polymérisation se fait facilement à température ambiante, et sur ses dérivés méthylés en position 3, 4 et 5.

(c)H2 4 3 H2(d) (b)H2 5 1 2 N H O — Me(e) N H O — Me(e) N H O — (e)Me N H O

pyrrolidone-2 méthyl-4 pyrrolidone-2 méthyl-3 pyrrolidone-2 méthyl-5 pyrrolidone-2

Nous avons étudié l'homopolymérisation et la copolymérisation de ces lactames substitués avec la pyrrolidone-2 en présence du dérivé N-acétylé du lactame (amorceur) et de divers catalyseurs : les sels de lactame à cation alcalin (catalyseurs classiques) et le sel de tétraméthylammonium (3) du lactame qui pour la polymérisation de la pyrrolidone-2 et de la pipéridone-2 conduit à des résultats nettement supérieurs à ceux obtenus avec les catalyseurs à cation alcalin (4).

POLYMÉRISATION. — L'homopolymérisation, signalée par deux brevets [(5), (6)], ne donne que de très faibles quantités d'oligomères. La copolymérisation avec la pyrrolidone-2, par contre, nous apporte des compléments intéressants sur la mesure de la polymérisabilité de ces monomères méthylés.

L'augmentation de la concentration initiale en lactame substitué diminue la vitesse de réaction, le taux de conversion et la viscosité; ceci plus ou moins selon la position du groupement méthyle sur le cycle. Une fraction molaire, du dérivé substitué dans le mélange des comonomères, supérieure à 0,8 conduit à des résultats analogues à ceux obtenus pour l'homopolymérisation quels que soient le catalyseur et le monomère employés. L'ordre d'activité cinétique des catalyseurs est en accord avec ce qui peut être attendu (4) :

$$Me_4N^+ > K^+ > Na^+ > Li^+.$$

COMPOSITION DES COPOLYMÈRES. — Nous avons mis en évidence l'incorporation de ces unités méthylées par l'étude des copolymères obtenus par résonance magnétique nucléaire : en effet, les protons du groupement méthyle, situés sur ces motifs, ont une fréquence d'absorption qui correspond à un champ plus fort que ceux des groupements méthyléniques de la chaîne; la position de leur pic est ainsi nettement isolée dans le spectre.

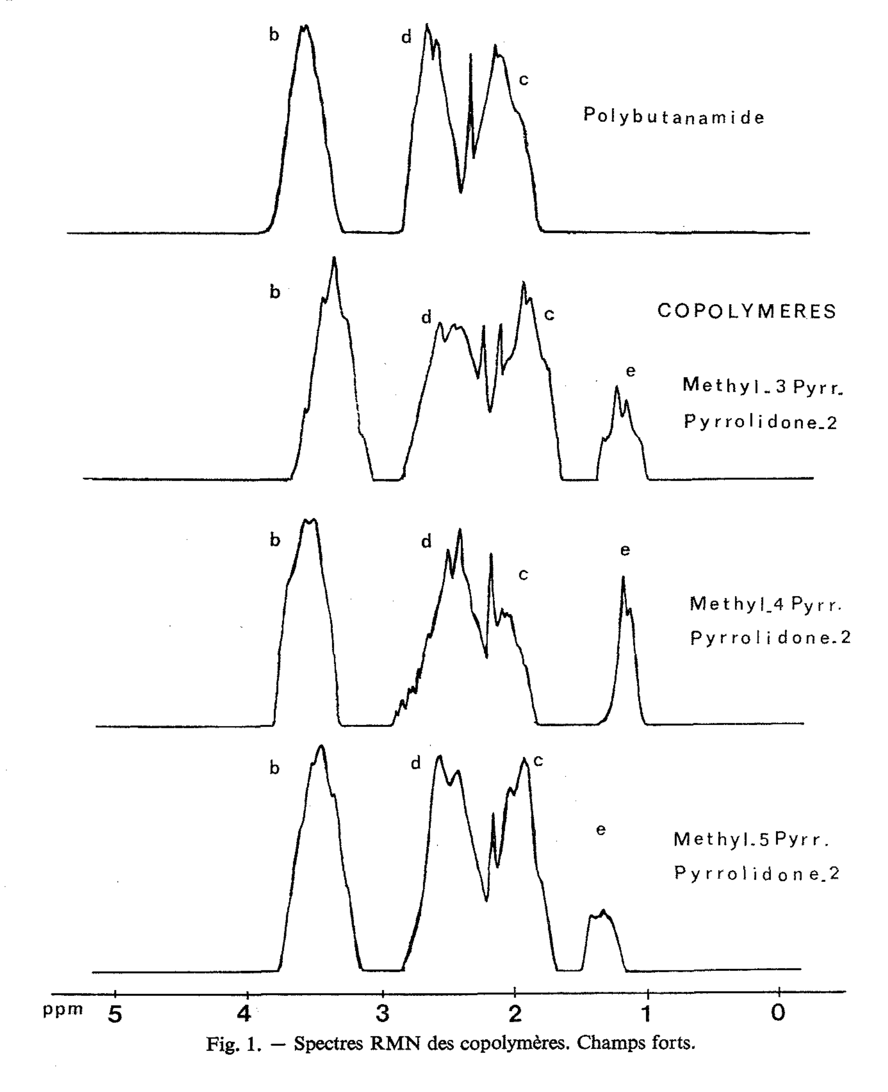


Fig. 1. — Spectres RMN des copolymères. Champs forts.

L'allure des spectres obtenus est représentée dans la figure 1. Ceux des copolymères contiennent tous un massif situé vers les champs forts et dont la surface est plus ou moins grande. Celui-ci ne peut être attribué qu'à des protons méthyliques : ce qui montre la présence d'unités substituées dans les copolymères.

Les autres massifs peuvent être attribués, par comparaison avec les spectres des monomères, aux divers protons méthyléniques :

– protons *b* : les plus déblindés à cause de la présence voisine de l'azote.

– protons *d* et *c* : la différenciation entre ces deux massifs se fait par comparaison entre les spectres des copolymères issus des pyrrolidones substituées en position 3 ou 5.

Le pic aigu situé entre ces deux massifs est dû aux protons méthyliques des extrémités N-acétyl du polymère, provenant de l'imide amorceur.

Nous avons dosé le nombre de groupements méthyle contenus dans les copolymères en faisant le rapport des surfaces des massifs d'absorption compte tenu du nombre de protons correspondants.

Le pourcentage d'unités méthylées obtenu dans le copolymère est toujours très inférieur à celui du mélange de départ des comonomères quelle que soit la concentration initiale en dérivé méthylé.

L'ordre d'activité catalytique en fonction du taux d'incorporation est différent de l'ordre cinétique : pour les dérivés substitués en position 3 ou 5, ce sont les catalyseurs à cation potassium qui conduisent aux taux les plus élevés; pour le dérivé substitué en position 4, les pourcentages d'incorporation sont semblables quel que soit le contre-ion.

POLYMÉRISABILITÉ. — La réactivité des différents monomères peut être classée en fonction du taux d'incorporation de ceux-ci dans le copolymère : elle est semblablement faible pour les dérivés substitués en position 3 ou 5, alors que celle du dérivé substitué en position 4 est nettement plus élevée.

L'ordre de polymérisabilité des différents monomères peut donc s'établir comme suit :

$$\text{pyrrolidone-2} \gg \text{méthyl-4} > \text{méthyl-3} \geqq \text{méthyl-5}$$

Nous avons calculé à partir de toutes ces données les rapports de réactivité r_1 et r_2 pour nos systèmes de copolymérisation grâce à l'équation intégrée de Mayo et Lewis ([7]). Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau.

TABLEAU

Rapports de réactivité r_1 et r_2

	Méthyl-3 pyrr.		Méthyl-4 pyrr.		Méthyl-5 pyrr.	
Cation	r_1	r_2	r_1	r_2	r_1	r_2
$(Me)_4N^+$	19 ± 1	0,35 ± 0,1	5 ± 1	0,75 ± 0,1	29 ± 2	0,45 ± 0,1
K^+	14 ± 1	0,50 ± 0,1	6 ± 1	0,70 ± 0,1	12 ± 1	0,35 ± 0,1
Na^+	21 ± 2	0,60 ± 0,1	6 ± 1	0,75 ± 0,1	20 ± 1	0,45 ± 0,1
Li^+	—	—	6 ± 1	0,80 ± 0,1	—	—

Ils font apparaître la très grande différence de réactivité des comonomères particulièrement dans le cas des dérivés substitués en position 3 ou 5. De même, ils montrent la très forte chute de réactivité par substitution sur le cycle pyrrolidone, ce qui explique la difficulté d'homopolymérisation.

La variation de ces rapports en fonction du cation pour un même monomère substitué mesure la sélectivité avec laquelle celui-ci incorpore les motifs méthylés : ainsi pour les dérivés substitués en position 3 ou 5, le cation tétraméthylammonium est sélectif à cause de sa trop grande activité envers l'anion pyrrolidone alors que le cation sodium est plutôt sélectif à cause de sa moindre activité vis-à-vis de l'anion méthylé.

Donc si le cation tétraméthylammonium peut être considéré comme le catalyseur cinétiquement le plus actif, le cation potassium par contre s'avère être le catalyseur le plus actif pour l'incorporation d'unités méthylées.

(*) Séance du 9 juin 1975.

(1) K. HALL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 6404.
(2) H. SEKIGUCHI et B. COUTIN, *J. Polym. Sci.*, Polymer Chemistry Ed., 11, 1973, p. 1601-1614.
(3) H. SEKIGUCHI et P. TSOURKAS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 2585.
(4) H. SEKIGUCHI, P. RAPACOULIA et B. COUTIN, *J. Polym. Sci. Symp.*, 42, 1973, p. 51-61.
(5) *General Aniline and Film Corp. BRIT.*, 850-160, 28 août 1960.
(6) D. TABER, *US*, 3-135-719, 12 juin 1964.
(7) P. SIGWALT, *Traité de Chimie macromoléculaire*, I, Hermann, Paris, 1970, p. 245.

Laboratoire de Chimie macromoléculaire,
associé au C. N. R. S.,
10, *rue Vauquelin,*
75231 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Propriétés des ions cadmium et manganèse (II) dans la N-méthylpyrrolidone.* Note (*) de M. **Philip Mayne** et Mme **Christiane Sinicki**, présentée par M. Gaston Charlot.

Dans la N-méthylpyrrolidone les systèmes Cd^{2+}/Cd et Mn^{2+}/Mn sont rapides. En présence d'éthylènediamine, les ions cadmium et manganèse donnent des complexes stables $M(EDA)_2^{2+}$. Les constantes de dissociation globales exprimées sous la forme $p\beta_x$ sont dix fois plus élevées dans ce milieu que dans l'eau.

Les études consacrées aux propriétés de métaux divalents dans la N-méthylpyrrolidone (NMP), solvant dipolaire aprotonique, sont peu nombreuses [(1), (2)]. Nous avons donc examiné le comportement de cations M^{2+} dans ce milieu par polarographie à impulsions sur électrode à gouttes de mercure. Cette technique a nécessité une purification poussée de la NMP; nous avons choisi la méthode de Popov (3) et les dernières impuretés ont été éliminées par passage sur colonne d'alumine. Il est alors possible de travailler dans un domaine de concentrations pouvant atteindre 10^{-5} M.

En milieu non complexant (perchlorate de tétraéthylammonium ou perchlorate de sodium 0,1 M), les ions étudiés Cd^{2+}, Pb^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, se réduisent sur électrode de mercure. Les potentiels de demi-vague $(E\ 1/2)_1$ obtenus sont rassemblés dans le tableau I. Ils sont exprimés par rapport au potentiel du couple de référence ferrocène-ferricinium (Fc/Fc^+). Seuls le cadmium, le manganèse et le zinc appartiennent à des systèmes rapides. Pour ces trois couples, les courbes $E = f(\log(i_d - i/i))$ sont des droites de pente voisine de 0,03 V/un. log. ce qui permet d'assimiler le potentiel de demi-vague cathodique au potentiel normal E_0. Dans l'eau, les potentiels normaux de ces mêmes ions sont donnés dans la littérature (4), et nous avons adopté la valeur de De Ligny et coll. (5) pour le potentiel du couple Fc/Fc^+. En utilisant la méthode de Strehlow (6), nous pouvons estimer la valeur des coefficients de transfert $\gamma_{M^{2+}}$ (tableau I).

TABLEAU I

	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Mn^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}
$E_{1/2}$V (NMP).............	−1,04	−1,00	−2,02	−1,52	−1,30	−1,39
$E_{1/2}$V (H_2O)..............	−0,79	—	−1,58	—	—	−1,15
pγ NMP → H_2O..........	8,6	—	15,2	—	—	8,3

Nous constatons que les métaux divalents sont plus fortement solvatés par la NMP que par l'eau, et que les valeurs des coefficients de transfert sont plus élevés pour les cations M^{2+} que pour les cations monovalents ce qui est conforme au comportement général des solvants aprotoniques [(1), (7)].

Lors de l'addition de quantités croissantes d'éthylènediamine (EDA 5.10^{-3} à 5.10^{-1} M) aux solutions métalliques, on observe un déplacement des vagues vers des potentiels plus réducteurs. En présence de cet agent complexant, seuls sont rapides les systèmes du cadmium et du manganèse. Les potentiels de demi-vague relatifs à la réduction de ces ions complexés ($E_{1/2_c}$) répondent à l'équation théorique :

$$\Delta E_{1/2} = (E_{1/2})_c - (E_{1/2})_1 = 0{,}029 \log \beta_x - 0{,}029 \log (EDA)^x.$$

$\Delta E_{1/2}$ varie en effet linéairement en fonction de $\log (EDA)_{sol}$. La pente des droites obtenues donne l'indice de coordination x, et l'ordonnée à l'origine la constante globale de dissociation β_x des complexes $M(EDA)_x^{2+}$ (tableau II).

TABLEAU II

	$Mn(EDA)_x^{2+}$	$Cd(EDA)_x^{2+}$
x (NMP)...........	2,0	2,04
$p\beta_x$ NMP..........	14,8	20,4
$p\beta_2$ H_2O (8)........	4,79	10,02

Les complexes formés sont 10^{10} fois plus stables dans la NMP que dans l'eau. Cette différence de stabilité est liée au coefficient de transfert des différentes espèces suivant l'expression :

$$p\beta_2(H_2O)-p\beta_2(NMP) = p\gamma M^{2+}+2p\gamma \, EDA - p\gamma \, M(EDA)_2^{2+}.$$

L'application de cette relation au cadmium et au manganèse permet de comparer les coefficients $p\gamma \, M(EDA)_2^{2+}$ des deux complexes. On obtient :

$$p\gamma_{Mn(EDA)_2^{2+}} - p\gamma_{Cd(EDA)_2^{2+}} = 6{,}2.$$

On constate que les ions $Mn(EDA)_2^{2+}$ sont beaucoup plus solvatés par la NMP que les ions $Cd(EDA)_2^{2+}$. La variation des coefficients de transfert relative aux ions complexés est du même ordre de grandeur que celle relative aux ions libres ($p\gamma_{Mn^{2+}} - p\gamma_{Cd^{2+}} = 6{,}6$).

(*) Séance du 23 juin 1975.

(1) M. BREANT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 725.

(2) M. BREANT, J. HALADJIAN et P. BIANCO, *Bull, Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 4867.

(3) M. D. DYKE, P. G. SEARS et A. I. POPOV, *J. Phys. Chem.*, 71, 1967, p. 4140.

(4) G. CHARLOT, D. BEZIER et J. COURTOT, *Selected Constants Oxydation-Reduction Potentials*, Pergamon Press, London, 1958.

(5) C. L. DE LIGNY, M. ALFENAAR et N. G. VAN DER VEER, *Rec. Trav. chim.*, 87, 1968,p. 585.

(6) H. STREHLOW, dans J. J. LAGOWSKI (Ed.), *The Chemistry of Non aqueous Solvents*, I, Academic Press, New York, 1966, p. 129.

(7) M. BREANT et G. DEMANGE-GUERIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 2935.

(8) K. B. YATSIMIRSKII et V. P. VASIL'EV, *Instability Constants of Complex Compounds, Pergamon* Press, London, 1960.

Équipe de Recherche C. N. R. S. n° 100 *associée à l'Institut national des Sciences Appliquées, Laboratoire de Chimie industrielle et analytique,*
Bât. 401,
20, *avenue Albert-Einstein,*
69621 *Villeurbanne.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de la cyclisation et de la polymérisation de l'hexyne-3 par un complexe organique du nickel.* Note (*) de MM. **Pierre Mauret**, **Michel Pellegrina** et **Guy Guerch**, présentée par M. Georges Champetier.

L'action du bromure de phénylmagnésium sur le bromure de nickel, à $-60°C$ et sous atmosphère inerte, conduit à la formation intermédiaire d'un complexe organique du nickel. En présence d'hexyne-3, entre $-60°C$ et la température ordinaire, on observe deux réactions simultanées, trimérisation et polymérisation de l'acétylénique, selon un processus non catalytique; à la température d'ébullition du solvant (THF), seule la trimérisation se poursuit, selon un mécanisme catalytique.

D'une manière générale, les composés organométalliques obtenus par action des halogénures des métaux de transition sur les organomagnésiens sont instables; c'est ainsi que, selon Gilman et Lichtenwalter ([1]), l'action du bromure de nickel sur l'iodure de phénylmagnésium, à $-20°C$, dans le mélange éther-benzène, conduit directement au biphényle, avec un rendement quantitatif. Cependant, en 1960, Tsutsui et Zeiss ([2]) signalent la formation de « bimésitylnickel », par action du chlorure de nickel anhydre sur le bromure de mésitylmagnésium à $-20°C$, sous azote. Le complexe décrit est un produit rouge-brun, stable jusqu'à $-10°C$, qui se décompose en bimésityle au-dessus de cette température.

a. Nous avons fait réagir, à $-60°C$, sous azote, 50 mmoles de bromure de phénylmagnésium en solution dans le THF, sur 25 mmoles de bromure de nickel anhydre. Après retour à la température ordinaire, on termine les réactions selon trois processus différents :

1° Hydrolyse du mélange réactionnel.

2° Chauffage au reflux (à la température d'ébullition du THF), suivi d'une hydrolyse.

3° Distillation des fractions légères ($t^0 \leq 80°C$) et hydrolyse du résidu.

Les produits obtenus sont analysés par chromatographie en phase gazeuse; les résultats sont résumés dans le tableau. La formation de biphényle, comme celle de benzène, n'est pas influencée par les conditions opératoires terminales.

TABLEAU

		(1) Hydrolyse	(2) Reflux et hydrolyse	(3) Distillation ([a]) hydrolyse du résidu ([b])
Benzène	mmoles	10	9,5	10
	% $C_6H_5^{\cdot}$	20	19	20 ([a])
Biphényle	mmoles	19	19	19,5
	% $C_6H_5^{\cdot}$	76	76	78 ([b])
Bilan en % $C_6H_5^{\cdot}$		96	95	98

Ces valeurs sont comparables à celles obtenues par action du bromure de cobalt sur les bromures de phényl et mésitylmagnésium [([3]), ([4]), ([5])].

Selon le processus (1), le benzène pourrait résulter de l'action de l'eau sur le complexe ou sur un excès de magnésien. Mais, le processus (3) permet de montrer que le benzène se forme avant hydrolyse; il peut résulter de la réaction sur le solvant des radicaux

phényle libérés par la décomposition d'un complexe du nickel. Les pourcentages de benzène étant les mêmes, aux erreurs expérimentales près, quel que soit le mode opératoire, cette deuxième hypothèse impliquerait que le complexe du nickel est très instable, même à −60°C.

b. Aussitôt achevée l'addition de bromure de phénylmagnésium sur le bromure de nickel, nous avons fait réagir, toujours à −60°C et sous azote, 200 mmoles d'hexyne-3 en solution dans le THF. La réaction est terminée par une hydrolyse à température ordinaire. On note que 10 mmoles d'hexyne sont transformés en hexaéthylbenzène (rendement de 5 %) et que 6,5 mmoles sont transformés en polyhexyne-3 (rendement 3,3 %).

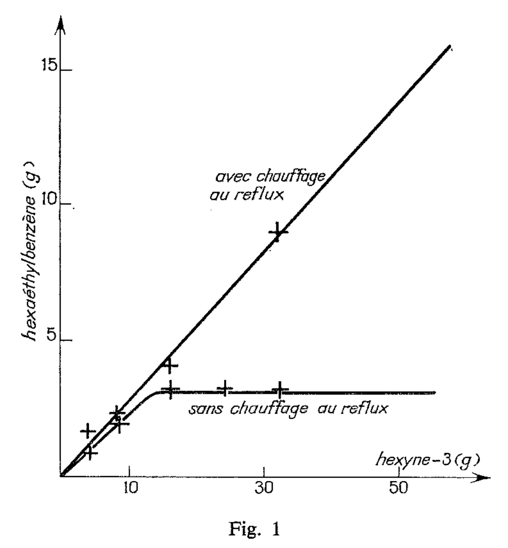


Fig. 1

Les spectres infrarouges et de rayons X montrent que ce polymère est identique à celui qui résulte de la polymérisation de l'hexyne-3 sur des complexes similaires du cobalt [([4]), ([5])]. On observe la formation simultanée de 20 % de benzène et 68 % de biphényle. Il est difficile d'expliquer la cyclisation et la polymérisation de l'hexyne-3, sans admettre la formation d'un complexe du nickel; mais les faibles rendements constatés et le fait qu'on retrouve des quantités de benzène et de biphényle très voisines de celles obtenues dans le cas où l'hexyne-3 n'intervient pas (tableau) prouvent qu'il se détruit très rapidement même à basse température. Nous avions déjà observé une instabilité analogue du complexe du cobalt préparé dans les mêmes conditions ([5]).

Pour empêcher cette décomposition, on additionne le magnésien à la solution d'hexyne-3 dans le THF tenant en suspension le bromure de nickel anhydre. Ainsi, l'acétylénique peut réagir sur le complexe aussitôt formé, ce qui a effectivement entraîné une augmentation très importante du rendement des réactions de cyclisation et de polymérisation.

Nous avons étudié, en partant de la même quantité de magnésien et de bromure de nickel, l'influence de la température et de la concentration initiale en hexyne-3 (de 50 à 600 mmoles) sur les rendements de ces réactions; deux séries d'expériences ont été conduites, l'une en effectuant l'hydrolyse du mélange réactionnel dès le retour à la température ordinaire, l'autre après chauffage au reflux de 1 h.

1. Étude de la trimérisation. — Les résultats (*fig.* 1) sont tout à fait comparables à ceux obtenus lors de la polymérisation de l'hexyne-3 par un complexe analogue du cobalt ([5]). La forte augmentation du rendement en hexaéthylbenzène, lorsqu'on utilise le second mode opératoire, semble prouver que l'hexyne-3, par ses électrons π, stabilise l'entité responsable de la trimérisation.

Sans chauffage au reflux, la trimérisation se fait de façon non catalytique; la courbe aboutit rapidement à un palier correspondant à une valeur moyenne de 12,8 mmoles d'hexaéthylbenzène, qui est atteinte pour un minimum de 150 mmoles d'hexyne-3.

Avec chauffage au reflux terminal, on obtient une droite de pente égale à 0,27. On a donc une réaction de trimérisation catalytique. Le complexe responsable de la trimérisation n'est pas détruit lors de la remontée de température, mais au contraire fonctionne comme catalyseur à la température d'ébullition du THF. Ce dernier point a été vérifié de la manière suivante; en opérant selon le mode habituel, avec 300 mmoles

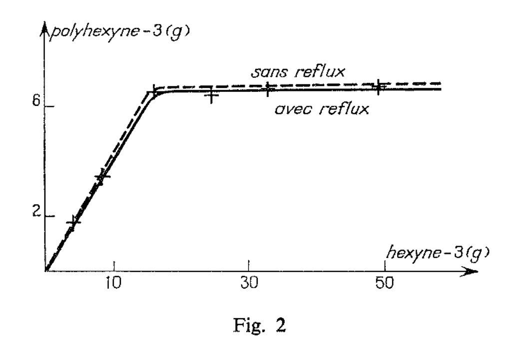


Fig. 2

d'hexyne-3, on obtient 27 mmoles hexaéthylbenzène et 6,5 de polymère; dès le retour à la température ordinaire, nous avons introduit à nouveau 300 mmoles d'hexyne-3; après chauffage au reflux et hydrolyse, nous avons obtenu 68 mmoles de trimère. Par contre, la quantité de polymère n'a pas varié.

2. Étude de la polymérisation. — La figure 2 donne la variation de poids de polymère obtenu en fonction de la quantité d'hexyne-3 introduite, avec et sans reflux terminal : les deux courbes sont identiques, aux erreurs expérimentales près. Elles présentent un palier pour la même valeur : 6,5 g correspondant à 79 mmoles de monomère. D'autre part, les rendements en benzène et biphényle (9 et 55 % respectivement) diminuent fortement par rapport à ceux (20 et 76 %) que l'on avait noté en l'absence d'hexyne-3 (tableau).

L'étude de la polymérisation de l'hexyne-3 par le complexe analogue du cobalt avait abouti à des résultats différents ([5]) : la polymérisation est alors de type catalytique. Des travaux en cours, ([7]) à partir du complexe obtenu par action du bromure de mésitylmagnésium sur le bromure de nickel, confirment que cette différence de comportement est lié à la nature du métal. Mais, que ce soit avec le complexe du cobalt ou du nickel, nous avons constaté que la polymérisation ne se fait qu'entre $-60°C$ et la température ordinaire; seule la trimérisation peut se poursuivre lorsqu'on chauffe à la température d'ébullition du solvant.

(*) Séance du 9 juin 1975.

(1) H. Gilman et M. Lichtenwalter, *J. A. C. S.*, 61, 1939, p. 957.
(2) M. Tsutsui et H. H. Zeiss, *J. A. C. S.*, 82, 1960, p. 6255.
(3) P. Mauret et A. Gaset, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 983.
(4) P. Mauret et G. Guerch, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1340.
(5) P. Mauret, J. Magne et G. Guerch, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 415.
(6) W. Herwig, W. Metlesics et H. H. Zeiss, 1972, p. 415, *J. A. C. S.*, 81, 1959, p. 6203.
(7) Ces recherches ont également permis d'isoler des composés monoarènes du cobalt et du nickel du type $C_6(C_2H_5)_6MBr_2$, dont l'étude est actuellement poursuivie.

Laboratoire de Chimie organique structurale,
Université Paul Sabatier,
118, *route de Narbonne,*
31077 *Toulouse Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des ions thiolates sur les bromo-*1 *diéthoxycarbonyl-*1.2 *cyclopropanes* cis *et* trans. Note (*) de MM. **Gérard Faust, Michel Verny** et **Roger Vessière**, présentée par M. Henri Normant.

Les ions MeS⊖ et *t*-BuS⊖, en solution dans l'éthanol, transforment les bromo-1 diéthoxycarbonyl-1.2 cyclopropanes en leurs dérivés de substitution éthoxylé et sulfuré vraisemblablement par un processus d'élimination-addition. Les ions Φ S⊖ apparaissent, dans les mêmes conditions, dépourvus de réactivité vis-à-vis des mêmes substrats.

McDonald et Reitz ([1]) ont obtenu, par action d'ions alcoolates sur les bromo-1 diméthoxycarbonyl-1.2 cyclopropanes, des dérivés de substitution alcoxylés, que ces auteurs supposent se former selon un processus d'élimination-addition par l'intermédiaire du diméthoxycarbonyl-1.2 cyclopropène.

Nous nous sommes proposé d'envisager la réactivité des mêmes systèmes vis-à-vis des ions thiolates, dont on pouvait attendre, *a priori*, des résultats différents : en effet, les thiolates sont beaucoup moins basiques que les nucléophiles oxygénés correspondants ; par ailleurs ils présentent une réactivité possible au niveau de l'atome d'halogène rendu électropositif par l'influence d'une fonction ester en α ([2]).

Nos résultats révèlent l'inexistence de ce dernier processus, au profit d'un type de substitution vraisemblablement analogue à celui observé par McDonald et Reitz.

Nous avons utilisé un mode opératoire inspiré des travaux de McCoy ([3]) pour préparer les bromo-1 diéthoxycarbonyl-1.2 cyclopropanes (1) *cis* et *trans*, par action du bromoacétate d'éthyle sur le bromo-2 acrylate d'éthyle en présence d'hydrure de sodium :

$$CH_2Br{-}COOEt + H^{\ominus} \longrightarrow {}^{\ominus}CHBr{-}COOEt + H_2$$

$${}^{\ominus}CHBr{-}COOEt + CH_2{=}CBr{-}COOEt \longrightarrow$$ EtOCO, COOEt, Br (cyclopropane) $+ Br^{\ominus}$

Les diesters (1), qui prennent naissance dans le rapport *cis*/*trans* = 0,5, ont été séparés par CPV préparative.

Les composés (1) se forment également, en mélange avec les méthylsulfures (2 *a*) correspondants, au cours de la réaction du bromo-2 acrylate d'éthyle avec l'éthoxycarbonylméthylure de diméthylsulfonium ([4]) :

$$CH_2{=}CBr{-}COOEt + Me_2\overset{\oplus}{S}{-}\overset{\ominus}{C}H{-}COOEt \longrightarrow$$

EtOCO, COOEt, Br (cyclopropane) (1) + EtOCO, COOEt, SMe (cyclopropane) (2a)

Les réactions des thiolates de sodium sur les bromures (1) ont été réalisées en solution éthanolique à la température ambiante. Elles apparaissent dépourvues de caractère stéréospécifique, les résultats obtenus étant identiques quelle que soit la configuration du substrat de départ.

1. Action de $MeS^{\ominus}$. — Le mélange résultant de l'action d'un excès de MeSNa en solution dans l'éthanol sur l'un ou l'autre des isomères (1) présente la composition suivante :

– méthylthio-1 diéthoxycarbonyl-1.2 cyclopropane (2 *a*) : 40 % (rapport *cis*/*trans* = 1/3) ;

– éthoxy-1 diéthoxycarbonyl-1.2 cyclopropane (3) : 60 %.

Ce dernier composé a pu être identifié en mélange par ses caractéristiques de CPV et de RMN, comparées à celles d'un échantillon obtenu pur par action de l'éthylate de sodium sur le substrat bromé (1). L'éther-oxyde (3) s'obtient sous une seule des deux configurations possibles : celle-ci est probablement *trans*, si on se réfère aux critères utilisés en RMN dans cette série ([5]) ; ces critères sont les suivants :

a. Chez l'isomère *cis*, la disposition des deux groupes éthoxycarbonyle de part et d'autre du plan du cycle a pour conséquence la similitude des effets exercés au niveau des deux protons H_a et H_b du méthylène cyclique. Les signaux correspondant à ces deux protons sont de ce fait rapprochés ou confondus. Il en va différemment dans le cas de l'isomère *trans*, où l'influence cumulée des deux groupes COOEt concerne essentiellement le proton H_b, situé en *cis* par rapport à eux : le signal d'ensemble du méthylène cyclique apparaît alors à la fois plus complexe et plus étalé.

configuration *cis* configuration *trans*

(Y = Br, SMe ou OEt)

b. Le proton H_x résonne à champ plus faible lorsqu'il est en *cis* du groupement COOEt vicinal, cette disposition se retrouvant chez l'isomère *cis*.

Ces deux éléments de différenciation se trouvent vérifiés chez les couples d'isomères (1) et (2 *a*) (*cf*. tableau). En ce qui concerne le dérivé (3), l'étalement du signal $-CH_2-$, ainsi que le faible déplacement chimique du proton H_x, incitent à attribuer à ce composé la configuration *trans*.

2. Action de *t*-$BuS^{\ominus}$ et de $\Phi S^{\ominus}$. — Sous l'action de *t*-BuSNa en solution éthanolique, les bromures (1) *cis* et *trans* conduisent principalement à l'éther-oxyde (3) (70 %). L'examen des chromatogrammes des mélanges réactionnels indique en outre la présence probable des tertiobutyl-sulfures (2 *b*) *cis* et *trans*. Cette identification n'a pu être totalement confirmée par les spectres de RMN.

Aucune réaction n'est observée lors du traitement par Φ SNa des composés (1), même à l'issue d'un contact prolongé.

3. CONCLUSION. — Dans la réaction des ions thiolates avec les bromocyclopropanes (1), l'éventualité d'un mécanisme S_N2 apparaît d'emblée peu vraisemblable : en effet la structure cyclique tendue s'oppose au déroulement stérique de ce processus. Par ailleurs, l'absence de stéréospécificité des réactions [alors que les composés (2 *a*) *cis* et *trans* ne présentent aucune tendance à l'équilibration en dehors de conditions très énergiques ([5])], tout comme le manque de réactivité de l'ion Φ $S^{\ominus}$, vont à l'encontre de cette hypothèse.

La formation de l'éther-oxyde (3) par un processus de solvolyse ne peut davantage être envisagée : en effet les bromures (1) sont insensibles à un chauffage prolongé dans l'éthanol à reflux, même en présence de sels d'argent. Ces dernières conditions ont permis à Parham et Yong ([6]) de réaliser la solvolyse d'halogénocyclopropanes : or, celle-ci se traduit par une ouverture du cycle, qui n'est pas observée dans le cas actuel.

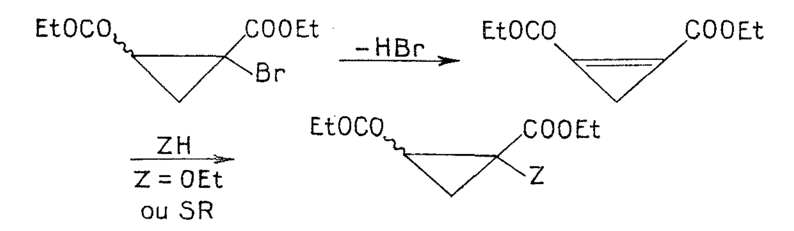
TABLEAU

Spectres de RMN des diesters cyclopropaniques monosubstitués
(appareil « Varian » A 60, solvant CCl_4, référence interne Me_4Si)

	δ_{H_a} / δ_{H_b}	δ_{H_x}	J_{ax} / J_{bx}	J_{ab}
(1) *cis*	1,86 / 1,84	2,49	7,8 / 9,2	0
(1) *trans*	1,59 / 2,05	2,35	7,1 / 9,0	6,0
(2 *a*) *cis*	1,62	2,58	? / 8,1	0
(2 *a*) *trans*	multiplet de 1,30 à 2,20			
(3) *trans*	? / 1,73	2,10	7,5 / 9,7	5,0

δ en millionièmes, J en hertz.

La seule possibilité qui demeure vraisemblable est donc celle d'une élimination-addition par l'intermédiaire du diéthoxycarbonyl-1.2 cyclopropène :



Cette conclusion rejoint l'ensemble des hypothèses précédemment émises dans le cadre de la substitution nucléophile sur un cycle trigonal ([7]).

(*) Séance du 2 juin 1975.

(1) R. N. McDonald et R. R. Reitz, *Chem. Comm.*, 1971, p. 90.

(2) *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 193 et références citées.

(3) L. L. McCoy, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 6568; *ibid.*, 84, 1962, p. 2246; *J. Org. Chem.*, 25, 1960, p. 2078; *ibid.*, 27, 1962, p. 4312.

(4) G. N. Payne et M. P. Johnson, *J. Org. Chem.*, 33, 1968, p. 1285.

(5) J. Deleplancque, Mémoire Ingénieur du Conservatoire National des Arts et Métiers, Clermont-Ferrand, 1974.

(6) W. E. Parham et K. S. Yong, *J. Org. Chem.*, 35, 1970, p. 683.

(7) W. D. McKown, *Diss. Abstr. Int.*, B, 33, 1973, p. 5312-B; E. V. Dehmlow et G. Hoefle, *Chem. Ber.*, 107, 1974, p. 2760.

Groupe de Recherche de Chimie organique 2,
U. E. R. de Sciences exactes et naturelles,
24, *avenue des Landais,*
B. P. n° 45,
63170 *Aubière*
et
E. N. S. C. C. F.,
71, *boulevard Côte-Blatin,*
63000 *Clermont-Ferrand.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de la réaction du bromo-1-diméthyl-3.4-phospholène-3 sur les diènes conjugués.* Note (*) de MM. **François Mathey** et **Daniel Thavard**, présentée par M. Henri Normant.

Le bromo-1-diméthyl-3.4-phospholène-3 réagit avec les diènes conjugués pour fournir un mélange de sels de phosphonium dans lesquels deux noyaux diméthyl-3.4-phospholène-3 sont pontés par l'intermédiaire des diènes utilisés. Par hydrolyse de ces sels on obtient des dioxydes comportant la même structure. Ces dioxydes, par double métallation et réaction avec C_6H_5CHO ou $(C_6H_5)_2CO$, fournissent les triènes correspondants.

On sait que les trihalogénures de phosphore PX_3 (2) et les dihalogénophosphines RPX_2 (X = Cl, Br) (1) réagissent avec les diènes conjugués pour donner des phospholènes par une cycloaddition de type Diels-Alder.

Par contre les monohalogénophosphines réagissent mal dans les conditions usuelles, exception faite de Me_2PCl (3). Comme l'on peut admettre raisonnablement que l'intermédiaire dans la réaction de cycloaddition est un phosphoranne, on peut penser *a priori* qu'une monohalogénophosphine cyclique sous tension, avec angle $\widehat{C-P-C}$ voisin de 90° serait plus réactive vis-à-vis des diènes conjugués que les produits correspondants non cycliques.

C'est la raison pour laquelle nous avons étudié la réaction du bromo-1 diméthyl-3.4-phospholène-3 **1** :

préparé suivant la méthode de Quin (4) et pour lequel l'angle $\widehat{C-P-C}$ doit être voisin de 94° (5), avec le butadiène, l'isoprène et le di-méthyl-2.3-butadiène-1.3.

Lorsqu'on mélange **1** avec un excès de diméthyl butadiène il se forme progressivement un précipité blanc **2** que l'on recueille au bout d'une semaine en le lavant au benzène et en le filtrant en boîte à gants, sous atmosphère d'argon.

Ce produit extrêmement hygroscopique est trop insoluble ou trop réactif pour que l'on puisse obtenir des solutions utilisables en RMN.

Nous l'avons identifié indirectement par l'étude de ses produits d'hydrolyse et par son analyse élémentaire complète.

Le produit d'hydrolyse principal de **2** lavé et séché sous vide est le dioxyde **3** précipité à l'éther et caractérisé comme suit :

F 185°C. *Analyse* $C_{18}H_{30}O_2P_2$: théorie %, C 63,51; H 8,88; P 18,19; trouvé %, C 62,82; H 8,67; P 17,65.

Le spectre de masse comprend le pic de l'ion moléculaire de *m/e* 340 (I = 57 %), le pic de base se trouvant à *m/e* 211 (perte d'un noyau oxyde de phospholène).

Le spectre infrarouge en pastille dans KBr comprend notamment deux puissantes bandes à 1 225 et 1 170 cm^{-1} (P=O).

Le spectre de RMN ($CDCl_3$-TMS interne) comprend les méthyles cycliques à $1,74.10^{-6}$ (12 protons), les méthyles du pont à $1,89.10^{-6}$ (6 protons), les CH_2 cycliques à $2,51.10^{-6}$, J_{H-P} 9,8 Hz (8 protons) et les CH_2 du pont à $2,81.10^{-6}$, J_{H-P} 11,3 Hz (4 protons).

4

Le produit d'hydrolyse secondaire est le monoxyde **4** soluble dans l'éther et caractérisé comme suit : solide très hygroscopique, point de fusion peu net :

Analyse $C_{12}H_{21}OP$: théorie %, C 67,89; H 9,97; trouvé %, C 67,90; H 10,00.

Le spectre infrarouge comprend deux puissantes bandes à 1 230 et 1 167 cm^{-1} (P=O).

Le spectre RMN comprend les méthyles à 1,71 et $1,78.10^{-6}$ (15 protons), les CH_2 cycliques à $2,48.10^{-6}$, J (H–P) 11,6 Hz (4 protons) et les CH_2 exocycliques à $2,73.10^{-6}$, J (H–P) 14,9 Hz (2 protons).

Par contre, si l'on hydrolyse le mélange brut obtenu par réaction de **1** avec le diméthylbutadiène (c'est-à-dire contenant **2** et les produits de départ non transformés) en évitant tout milieu fortement basique, on isole alors comme produit principal le disel **5** précipité à l'éther et caractérisé comme suit :

5 R = $(CH_3)_2C{=}C(CH_3)CH_2-$
6 R = Br

5 : F 207°C. *Analyse* $C_{30}H_{52}P_2Br_2$: théorie %, C 56,78; H 8,26; P 9,76; Br 25,19; trouvé %, C 56,59; H 8,30; P 8,95; Br 25,03.

Le spectre infrarouge confirme l'absence de bande P=O.

Le spectre RMN comprend les méthyles centrés à $1,79.10^{-6}$ (36 protons), les CH_2 cycliques à $3,14.10^{-6}$, J (H–P) 9,3 Hz (8 protons) et les CH_2 non cycliques à $3,74.10^{-6}$, J (H–P) 16 Hz (8 protons). Ce disel **5** est vraisemblablement un des constituants initiaux de **2**. Nous avons vérifié que son hydrolyse par de la soude à 5 % à 100°C fournissait un mélange des deux oxydes **3** et **4** beaucoup plus riche toutefois en **4** que le

mélange obtenu par hydrolyse directe de **2** (**4** passe en tête sur colonne de gel de silice; éluant Ac OEt 80/MeOH 20). L'autre constituant de **2** a donc très probablement comme seul produit d'hydrolyse le dioxyde **3** ce qui nous conduit à lui attribuer la formule **6**. En utilisant comme critère la teneur en brome de **2** brut, on calcule que **2** est un mélange d'environ 23 % de **5** et de 77 % de **6** (en moles). L'analyse élémentaire de **2** est en assez bon accord avec ces pourcentages.

5 : (23 %) + **6** (77 %). *Analyse* : Théorie % C 39,56; H 5,59; P 9,83; Br 45; trouvé % C 39,42; H 5,63; P 11,52; Br 45.

L'obtention du mélange de **5** et de **6** à la place du sel de spirophospholénium attendu constitue une énigme que nous n'avons pas résolue. Quoi qu'il en soit, cette curieuse réaction nous fournit une source commode pour les dioxydes originaux du type **3**. En effet nous avons également préparé de la même façon le dioxyde **7** par réaction de **1** sur l'isoprène et le dioxyde **8** par réaction de **1** sur le butadiène.

7 : Solide blanc très hygroscopique : RMN : CH_3 cycliques à $1,73.10^{-6}$ CH_3 du pont à $1,88.10^{-6}$, CH_2 cycliques à $2,51.10^{-6}$, J (H—P) 10,2 Hz et CH éthylénique à $5,42.10^{-6}$; infrarouge ν P=O 1 180 et 1 227 cm^{-1}.

8 : F 183°C. *Analyse* $C_{16}H_{25}O_2P_2$: théorie %, C 61,53; H 8,39; P 19,83; trouvé %, C 60,33; H 8,26; P 19,86.

RMN : CH_3 à $1,73.10^{-6}$, CH_2 cycliques à $2,51.10^{-6}$, J (H—P) 10,7 Hz, CH éthyléniques à $5,75.10^{-6}$; infrarouge ν P=O 1 175 et 1 220 cm^{-1}.

Les dioxydes **3**, **7** et **8** ont un certain intérêt pour la préparation des triènes.

Par exemple, la réaction de deux équivalents de *n* BuLi sur un équivalent de **3** dans le THF à −70°C fournit un dianion qui réagit avec le benzaldéhyde et la benzophénone pour donner, après transposition de Horner ([6]), les deux triènes **11** et **12** avec des rendements très modestes toutefois :

$$C_6H_5-CR=CH-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}-CH=CR-C_6H_5$$

12 R = C_6H_5.Rdt 12 % **11** R = H.Rdt 3 %

Ces triènes jaunes fluorescents sont facilement isolés par chromatographie sur silice (éluant C_6H_6).

12 a été précédemment décrit ([7]). Pour **11** les données sont les suivantes :

11 : F 85°C (C_6H_6 50/EtOH 50). *Analyse* $C_{20}H_{20}$: théorie %, C 92,26; H 7,74; trouvé %, C 91,88; H 7,68.

RMN : CH_3 à $2,17.10^{-6}$, H éthyléniques à 6,77 et $7,51.10^{-6}$, J (H—H) 15,3 Hz.

(*) Séance du 16 juin 1975.

(1) W. B. MacCormack, Brevet US 2663736-737, 22 décembre 1953, *Chem. Abst.*, 49, p. 7601.
(2) U. Hasserodt, K. Hunger et F. Korte, *Tetrahedron*, 19, 1963, p. 1563.
(3) A. Bond, M. Green et S. C. Pearson, *J. Chem. Soc.*, B, 1968, p. 929.
(4) D. K. Myers, et L. D. Quin *J. Org. Chem.*, 36, 1971, p. 1285.
(5) A. T. MacPhail, R. C. Komson, J. F. Engel et L. D. Quin, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1972, p. 874.
(6) L. Horner, H. Hoffman et H. G. Wippel, *Berichte*, 91, 1958, p. 61.
(7) J. P. Lampin, F. Mathey et B. Bartet, *Bull. Soc. chem. Fr.*, 1971, p. 317.

Institut national de Recherche chimique appliquée,
91710 *Vert-le-Petit.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Isomérie géométrique syn-anti d'oximes et d'O-carboxyméthyloximes α, β-éthyléniques en position C 3 et C 7 de stéroïdes. Préparation d'antigènes à partie haptène stéroïde à configuration déterminée.* Note (*) de Mlles **Elisabeth Mappus**, **Catherine Grenot**, **Maguelone Forest** et M. **Claude-Yves Cuilleron**, présentée par M. Léon Velluz.

Les dérivés O-carboxyméthyloximes en position C 3 de la testostérone, de la progestérone et de l'hydroxy-17 α progestérone ont été séparés en isomères syn et anti dont les configurations ont été établies par RMN. Par contre les O-carboxyméthyloximes et les oximes en position C 7 de la testostérone, du cholestérol et de la déhydroépiandrostérone (DHA) se sont avéré être constituées par un seul isomère syn.

La préparation d'un antigène à partie haptène stéroïde requiert la mise en place sur le stéroïde d'un chaînon à fonction carboxylique terminale, hémisuccinate ou O-carboxyméthyloxime par exemple, qui permet la fixation du stéroïde par liaison peptidique au support antigénique (sérumalbumine de bovidés) ([1]).

Les anticorps ainsi obtenus ont l'inconvénient d'être peu spécifiques vis-à-vis de stéroïdes dont la structure varie au voisinage de la position de fixation du chaînon ([2]).

Des travaux récents ont montré que l'introduction du chaînon en une position différente de celles qui portent les groupements fonctionnels caractéristiques du stéroïde, améliorait parfois considérablement la spécificité des anticorps produits ([3]).

Par contre, le problème de l'existence d'une corrélation éventuelle entre la configuration du chaînon et la spécificité des anticorps reste encore à élucider.

Les composés décrits dans cette Note (tableau) ont tous été préparés à partir de leurs précurseurs oxo-3 ou oxo-7 stéroïdes en solution dans la pyridine anhydre, soit par action de l'hémichlorhydrate d'O-carboxyméthylhydroxylamine dans le cas des O-carboxyméthyloximes, soit par action du chlorhydrate d'hydroxylamine dans le cas des oximes. La réaction effectuée à 25°C est complète en moins de 12 h, sauf pour les O-carboxyméthyloximes en position C_7 qui nécessitent 3 semaines de réaction.

Les groupements dioxolannes qui figurent dans certains composés du tableau (V, XI, XII, XVII, XVIII) ont été introduits afin de protéger les groupements carbonylés des précurseurs dont la transformation en dérivés d'oximes devait être évitée. Dans le cas de l'hydroxy-17 α dioxo-3.20 prégnène-4 (17 OH Pro), l'acétylation de l'alcool tertiaire suffit à empêcher la formation simultanée de l'O-carboxyméthyloxime en position C_{20} (VIII).

Les dérivés O-carboxyméthyloximes traités par le diazométhane ont fourni les esters méthyliques correspondants.

Les esters méthyliques ont été soumis à des chromatographies répétées sur couche mince de silice fluorescente. Les dérivés en position C_3 (II, III, V, VII, VIII, IX) apparaissent sous forme de deux taches contiguës qui ont pu être séparées et caractérisées. La tache la plus polaire (45 %) correspond aux isomères notés *syn*, la tache la moins polaire (55 %) aux isomères notés *anti*. Pour les dérivés en position C_7 (XI, XIV, XV, XVII, XIX, XX), une seule tache homogène a pu être obtenue correspondant à un seul isomère noté *syn*. Les mêmes résultats ont été observés avec les oximes en position C_3 (IV) et C_7 (XII, XVI, XVIII).

La saponification des esters isolés précédemment conduit aux sels correspondants. L'addition d'une quantité stœchiométrique d'acide régénère la fonction acide carboxylique des dérivés O-carboxyméthyloximes *syn* d'une part et *anti* d'autre part, tout en limitant les réactions secondaires d'hydrolyse et d'interconversion *syn-anti*, particulièrement difficiles à éviter pour les dérivés du dioxo-3.20 prégnène-4 (progestérone). Un contrôle a été effectué par estérification avec le diazométhane.

I anti I syn XIII syn

Les spectres de RMN du proton des dérivés O-carboxyméthyloximes en position C_3 dans le DMSO hexadeutérié, ainsi que ceux des esters méthyliques correspondants et oximes dans $CDCl_3$, montrent que le proton éthylénique en position C_4 subit un déplacement chimique, $\delta = 6{,}5.10^{-6}$ pour les isomères *syn*, supérieur de $0{,}7.10^{-6}$ à celui observé pour les isomères *anti*, $\delta = 5{,}8.10^{-6}$ [δ (H-4) $= 5{,}8.10^{-6}$ pour les précurseurs oxo-3 ène-4 stéroïdes]. De même, le méthyle 19 des isomères *syn* se trouve déplacé de $0{,}04.10^{-6}$ vers les champs faibles par rapport aux isomères *anti*. Dans le cas des dérivés *syn* en position C_7, le déplacement chimique du proton éthylénique en position C_6 a une valeur, $\delta = 6{,}6.10^{-6}$, supérieure de $0{,}9.10^{-6}$ à celle observée pour les précurseurs oxo-7 ène-5 stéroïdes, $\delta = 5{,}7.10^{-6}$.

Ce déplacement de $0{,}7\text{-}0{,}9.10^{-6}$ vers les champs faibles des protons éthyléniques en C_4 et C_6 pour les isomères *syn* en position C_3 ou C_7 est caractéristique de l'orientation de l'atome d'oxygène du chaînon oxime vers les positions C_4 ou C_6 [8]. Cette attribution de configuration est confirmée par le fait que le cycle D crée un encombrement stérique excluant la formation de l'autre isomère possible pour les dérivés en position C_7. Ce même effet de déplacement vers les champs faibles explique l'apparition pour les isomères *anti* en position C_3 d'un massif à $3{,}0.10^{-6}$, attribué au proton équatorial en position C_2 vers laquelle est alors orienté l'atome d'oxygène du chaînon.

Il a été observé, lorsque C_6D_6 est employé comme solvant au lieu de $CDCl_3$, un déplacement du méthyle 19 de tous ces dérivés d'oximes en position C_3, de $0{,}4.10^{-6}$ environ vers les champs forts, systématiquement un peu plus important ($0{,}04.10^{-6}$) pour les isomères *syn* que pour les *anti*. Par contre, le proton éthylénique en position C_4 subit une variation de déplacement du même ordre, mais en direction des champs faibles. Ce double effet de solvant confirme l'orientation de l'atome d'oxygène du chaînon oxime vers la position C_4 pour les dérivés *syn*, qui induit une répulsion de la molécule de C_6D_6 en direction du méthyle 19 [8].

Les spectres infrarouges des esters méthyliques présentent un double pic caractéristique à 1 765 et 1 745 cm^{-1} ($-COOCH_3$) ainsi qu'un pic à 1 630 cm^{-1} (conjugaison) plus intense pour les isomères *syn* que pour les *anti*.

TABLEAU I

Constantes physiques des isomères syn *et* anti *de dérivés O-carboxyméthyloximes et oximes en positions* C_3 *et* C_7 *de stéroïdes*

Structure	Isomères *anti*			Isomères *syn*		
	F (°C)	λ_{nm}^{max} (ε) (a)	$\alpha_D^{20°}$ (b)	F (°C)	λ_{nm}^{max} (ε)	$\alpha_D^{20°}$ (b)
Dérivés en position C_3 :						
(I) Hydroxy-17β (O-carboxyméthyl) oxyimino-3 androstène-4 (testostérone 3-CMO)	180–182	250 (25 000)	+ 141°	182–184	254 (16 000)	+ 195°
(II) Hydroxy-17β (O-carboxyméthyl) oxyimino-3 androstène-4 méthyl ester	112–113	247 (25 000)	+ 130°	142–144	252 (18 000)	+ 183°
(III) Acétoxy-17β (O-carboxyméthyl) oxyimino-3 androstène-4 méthyl ester	77–79	247 (25 000)	+ 117°	102–104	252 (18 000)	+ 172°
(IV) Acétoxy-17β oxyimino-3 androstène-4 (4)	197–199	240 (24 000)	+ 130°	175–178	243 (17 000)	+ 198°
(V) Éthylènedioxy-20 (O-carboxyméthyl) oxyimino-3 prégnène-4 méthyl ester	137–139	247 (25 000)	+ 111°	145–147	252 (17 000)	+ 147°
(VI) (O-carboxyméthyl) oxyimino-3 oxo-20 prégnène-4 (progestérone 3-CMO) (2)	137–139	250 (24 000)	+ 200°	145–148	253 (16 000)	+ 255°
(VII) (O-carboxyméthyl) oxyimino-3 oxo-20 prégnène-4 méthyl ester (2)	130–132	247 (24 000)	+ 197°	143–145	252 (18 000)	+ 272°
(VIII) Acétoxy-17α (O-carboxyméthyl) oxyimino-3 oxo-20 prégnène-4 méthyl ester	190–192	247 (25 000)	+ 96°	166–168	252 (18 000)	+ 144°
(IX) Hydroxy-17α (O-carboxyméthyl) oxyimino-3 oxo-20 prégnène-4 méthyl ester	163–165	247 (24 000)	+ 110°	152–154	252 (18 000)	+ 170°
(X) Hydroxy-17α (O-carboxyméthyl) oxyimino-3 oxo-20 prégnène-4 (17-OH Pro 3-CMO) (5)	180–182	251 (24 000)	+ 100°	137–139	254 (15 000)	+ 162°
Dérivés en position C_7 :						
(XI) Acétoxy-17β éthylènedioxy-3 (O-carboxyméthyl) oxyimino-7 androstène-5 méthyl ester (6)	–	–	–	205–207	242 (16 000)	– 143°
(XII) Acétoxy-17β éthylènedioxy-3 oxyimino-7 androstène-5	–	–	–	237–239	241 (16 000)	– 169°
(XIII) Hydroxy-3β (O-carboxyméthyl) oxyimino-7 cholestène-5 (cholestérol 7-CMO)	–	–	–	172–174	240 (15 000)	– 190°
(XIV) Hydroxy-3β (O-carboxyméthyl) oxyimino-7 cholestène-5 méthyl ester	–	–	–	91–93	239 (14 000)	– 155°
(XV) Acétoxy-3β (O-carboxyméthyl) oxyimino-7 cholestène-5 méthyl ester	–	–	–	124–125	239 (14 000)	– 175°
(XVI) Acétoxy-3β oxyimino-7 cholestène-5	–	–	–	184–185	238 (14 000)	– 196°
(XVII) Acétoxy-3β éthylènedioxy-17 (O-carboxyméthyl) oxyimino-7 androstène-5 méthyl ester	–	–	–	125–126	240 (14 000)	– 200°
(XVIII) Acétoxy-3β éthylènedioxy-17 oxyimino-7 androstène-5	–	–	–	202–204	237 (14 000)	– 220°
(XIX) Acétoxy-3β (O-carboxyméthyl) oxyimino-7 oxo-17 androstène-5 méthyl ester	–	–	–	107–108	239 (15 000)	– 146°
(XX) Hydroxy-3β (O-carboxyméthyl) oxyimino-7 oxo-17 androstène-5 méthyl ester	–	–	–	132–134	241 (14 000)	– 151°
(XXI) Hydroxy-3β (O-carboxyméthyl) oxyimino-7 oxo-17 androstène-5 (DHA 7CMO) [(6), (7)]	–	–	–	224–225	239 (13 000)	– 150°

(a) Les spectres ultraviolets ont été enregistrés dans l'éthanol.

(b) Les pouvoirs rotatoires ont été mesurés dans le chloroforme sauf pour les dérivés acides, mesurés dans l'éthanol.

Les spectres ultraviolets (*voir* tableau) montrent d'une part que les maximums d'adsorption sont situés à une longueur d'onde plus élevée de 3 à 5 nm pour les isomères *syn* en position C_3 que pour les *anti* et, d'autre part que les valeurs de ε sont nettement moins grandes pour les dérivés *syn* (18 000) que pour les dérivés *anti* (25 000).

Les analyses élémentaires et les spectres de masse sont en accord avec les structures proposées.

Les isomères O-carboxyméthyloximes décrits dans cette Note ont été fixés à la sérum-albumine de bovidés par la méthode à l'anhydride mixte [9] pour fournir les antigènes correspondants.

(*) Séance du 16 juin 1975.

[1] B. F. Erlanger, F. Borek, S. M. Beiser et S. Lieberman, *J. Biol. Chem.*, 228, 1957, p. 713-727.
[2] G. D. Niswender, *Steroids*, 22, n° 3, 1973, p. 413-424.
[3] S. Bauminger, F. Kohen et H. R. Lindner, *J. Steroid Biochem.*, 5, n° 8, 1974, p. 739-747.
[4] H. Singh et V. V. Parashar, *Indian J. Chem.*, 6, 1968, p. 552-557.
[5] A. H. Janoski, F. C. Shulman et G. E. Wright, *Steroids*, 23, n° 1, 1974, p. 49-64.
[6] R. Condom et R. Emiliozzi, *Steroids*, 23, n° 4, 1974, p. 483-498.
[7] R. S. Rosenfeld, B. Rosenberg, G. J. Kream et L. Hellman, *Steroids*, 21, n° 5, 1973, p. 723-733.
[8] Z. W. Wolkowski, N. Thoai et J. Wiemann, *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 93-96.
[9] J. R. Vaughan Jr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 3547.

Unité de Recherches endocriniennes et métaboliques chez l'enfant,
I. N. S. E. R. M., U. 34,
Hôpital Debrousse,
29, *rue Sœur-Bouvier,*
69322 *Lyon Cedex* 1.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Autoxydation de carbanions en α d'amides* N, N-*disubstitués. Synthèse d'α-hydroxyamides.* Note (*) de Mlle **Thérèse Cuvigny**, MM. **Pierre Hullot**, **Marc Larchevêque** et **Henri Normant**, Membre de l'Académie.

Les carbanions formés lors de la réaction des amides N, N-disubstitués avec les dialkyl amidures de lithium sont autoxydés aisément par un courant d'air ou d'oxygène. Les rendements en α-hydroxyamides sont très satisfaisants.

La formation aisée de carbanions en α des amides N, N-disubstitués nous a déjà permis la préparation d'amides ramifiés divers (1) et récemment la synthèse de β-hydroxyamides sous l'action des dérivés carbonylés (2). Cette méthode, supérieure à celle qui utilise les dérivés lithiés du *s*-trithiane (3) s'est montrée très générale; les rendements sont satisfaisants, que les cétones soient énolisables ou non et que les amides soient linéaires ou cycliques.

Cette étude est actuellement poursuivie en vue d'obtenir des α et des γ hydroxyamides N, N-disubstitués.

Ces derniers se forment simplement par condensation du carbanion de l'amide avec les époxydes. On observe souvent une cyclisation spontanée du γ-hydroxyamide qui conduit aux lactones ainsi que nous l'avons déjà signalé dans le cas de l'oxyde de propylène (2). Ce travail, en cours, sera décrit ultérieurement.

Une publication récente (4) nous incite à rendre compte de nos premiers résultats concernant la synthèse des α-hydroxyamides.

Une méthode générale d'hydroxylation fait appel à l'autoxydation en milieu basique de substrats capables d'engendrer des carbanions. L'autoxydation est d'autant plus rapide que la formation du carbanion est aisée. Elle passe par des intermédiaires radicalaires :

$$-\overset{|}{C}H-A \xrightarrow{B(-)} -\underset{(-)}{\overset{|}{C}}-A \xrightarrow{O_2} -\underset{\bullet}{\overset{|}{C}}-A+O_2^{\bullet -}$$

$$-\underset{\bullet}{\overset{|}{C}}-A + O_2 \rightarrow -\underset{O-O^{\bullet}}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}-A \rightarrow \text{produits}$$

L'obtention du carbanion nécessite une base forte telle que *t*-BuOK (5) ou $LiNiPr_2$ (6). Ces dernières bases ont permis dans certains cas d'isoler les α-hydroperoxydes des cétones, esters ou nitriles, précurseurs des dérivés α-hydroxylés et des cyanhydrines [(6), (7)].

L'oxydation du carbanion peut être aussi réalisée à l'aide des peroxydes de métaux de transition, tel le peroxyde de molybdène employé avec succès dans l'hydroxylation d'énolates (8).

Nous avons montré antérieurement que les carbanions dérivés de certains hydrocarbures aromatiques, engendrés aisément en milieu HMPT par les métaux ou les amidures alcalins, s'autoxydaient rapidement sous l'influence d'un courant d'oxygène sec et conduisaient à des cétones ou à des alcools avec d'excellents rendements (9) :

$$Ph_2CH_2 \rightarrow Ph_2CO\,(86\,\%),$$

$$Ph_2CH-CH_3 \rightarrow Ph_2C(OH)CH_3\ (100\,\%),\ \text{etc.}$$

TABLEAU

Autoxydation d'amides α lithiés

Essai	Amide initial	Amidure	Oxydant	α-Hydroxyamide	Rdt %
1	$CH_3CH_2CH_2CONMe_2$	$Me_2N\ Li$	air	OH, N, O	77
2	$(CH_3)_2CHCH_2CONEt_2$	$Et_2N\ Li$	air	OH, N, O	86
3	N, O, CH_3	$Me_2N\ Li$	air	OH, N, O, CH_3	82
4	$(CH_3)_2CHCONMe_2$	$Me_2N\ Li/HMPT$	O_2	OH, N, O	75
5	〃	$Me_2N\ Li$	O_2	〃	80
6	〃	〃	air	〃	85
7	$(C_2H_5)(C_6H_{13})CH\ CO\ N\ Me_2$	〃	air *	OH, N, O	81
8	$(CH_3)_2CH-CH_2(C_2H_5)CH\ CON\ Me_2$	〃	air *	OH, N, O	80
9	C_6H_5, O, N, CH_3	〃	air *	OH, C_6H_5, O, N, CH_3	82
10	〃	〃	air	〃	90
11	O, N, CH_3	〃	air *	OH, O, N, CH_3	76
12	C_6H_5, N, O, CH_3	〃	air *	OH, C_6H_5, N, O, CH_3	70

* addition inverse : amide additionné à l'éther dans lequel passe l'air comprimé.

Nous avons tenté, sans succès, de réaliser dans les mêmes conditions l'autoxydation du N, N-diméthyl isobutyramide.

Ceci laisse à penser que le carbanion ne se forme pas dans de telles conditions et qu'il faille le former dans un premier stade.

Nous avons alors métallé préalablement l'amide à l'aide du diméthyl amidure de lithium. L'autoxydation du carbanion s'effectue rapidement en présence d'oxygène ou d'air comprimé.

$$\mathrm{RR'CH{-}CON}\langle \xrightarrow[\mathrm{PhH,\ HMPT}]{\mathrm{Et_2NH,\ Li}} \left[\mathrm{RR'C^{(-)}{-}CON}\langle\right] \xrightarrow[\mathrm{O_2}]{\text{air ou}} \left[\mathrm{RR'C(OO^{(-)}){-}CON}\langle\right] \longrightarrow \mathrm{RR'C(O^{(-)}){-}CON}\langle$$

Mode opératoire. — 0,05 mol d'amide dilué d'un égal volume d'éther est ajouté à −20° à une solution de 0,06 mol de diméthylamidure de lithium. [Cette dernière est préparée soit à partir du butyl lithium et de la diméthyl amine en solution dans le THF, soit directement à partir du métal et de la diméthyl amine en milieu HMPT/benzène selon une méthode déjà décrite ([10])]. On laisse revenir à température ambiante et agite encore 1 h. On fait passer un courant d'air comprimé dans le milieu qui se trouble et on maintient la température vers +10°. Après 30 mn la réaction n'évolue plus, on hydrolyse à l'eau, extrait au chlorure de méthylène. La couche organique est traitée par une solution de métabisulfite de sodium, lavée à l'eau et séchée sur sulfate de magnésium. Après évaporation des solvants sous vide les produits sont distillés et les structures confirmées par infrarouge et RMN.

Les produits fragiles sont purifiés par passage sur colonne d'alumine qui permet en outre d'éliminer les peroxydes.

Le tableau résume nos principaux résultats.

Des essais systématiques ont montré que les rendements ne variaient pas de façon sensible avec l'oxydant (air comprimé ou oxygène) (essais 5 et 6) avec l'amidure Me_2NLi préparé ou non en milieu HMPT (essais 4 et 5) et Et_2NLi (essai 2) tout aussi efficace, ou encore avec le sens de l'addition, normale ou inverse (essais 9 et 10).

La nature de l'amide, linéaire, ramifié ou cyclique n'influe pas non plus sur les rendements qui restent dans tous les cas très satisfaisants.

(*) Séance du 7 juillet 1975.

(1) Th. Cuvigny, P. Hullot, M. Larchevêque et H. Normant, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 1105.
(2) Th. Cuvigny, P. Hullot, M. Larchevêque et H. Normant, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 569.
(3) D. N. Crouse et D. Seebach, *Chem. Ber.*, 101, 1968, p. 3113.
(4) H. H. Wasserman et B. H. Lipshutz, *Tetrahedron Letters*, 1975, p. 1731.
(5) D. E. Pearson et C. A. Buehler, *Chem. Rev.*, 74, 1974, p. 45.
(6) S. J. Selikson et D. S. Watt, *J. Org. Chem.*, 40, 1975, p. 267.
(7) H. R. Gersmann, H. J. W. Nieuwenhuis et A. F. Bickel, *Proc. Chem. Soc.*, 1962, p. 279.
(8) E. Vedejs, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96, 1974, p. 5944.
(9) Th. Cuvigny, D. Reisdorf et H. Normant, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 419.
(10) Th. Cuvigny et H. Normant, *Organometal. Chem. Syn*, 1, 1971, p. 237.

Laboratoire de Synthèse organique,
Laboratoire associé au C. N. R. S., n° 239,
Université Pierre-et-Marie-Curie,
4, *place Jussieu*, Tour 44-45,
75230 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE DE COORDINATION. — *Mise en évidence de chélates cuivre glutathion.*

Note (*) de Mme **Marylène Petit**, MM. **Louis Abello** et **Gérard Lapluye**, présentée par M. Paul Laffitte.

Les auteurs ont suivi, jusqu'à l'équilibre, l'évolution au cours du temps d'une série de solutions glutathion -ions cuivriques, à pH variable, où le rapport $(H_3L)/(Cu)^{2+}$ est maintenu égal à 1. Les spectres d'absorption dans le domaine visible ont été réalisés sur les liqueurs surnageantes. On rencontre généralement en équilibre dans les solutions, du glutathion non complexé, des ions cuivriques libres et deux chélates, dont un précipite.

La combinaison des ions cuivriques avec le glutathion (H_3L) a fait l'objet d'un article [1] paru en 1950. Les auteurs ont préparé des mélanges glutathion-hydroxyde de cuivre et ont observé l'existence d'un assez grand nombre de complexes sans toutefois les définir tous. Nous avons entrepris l'étude des chélates susceptibles de se former

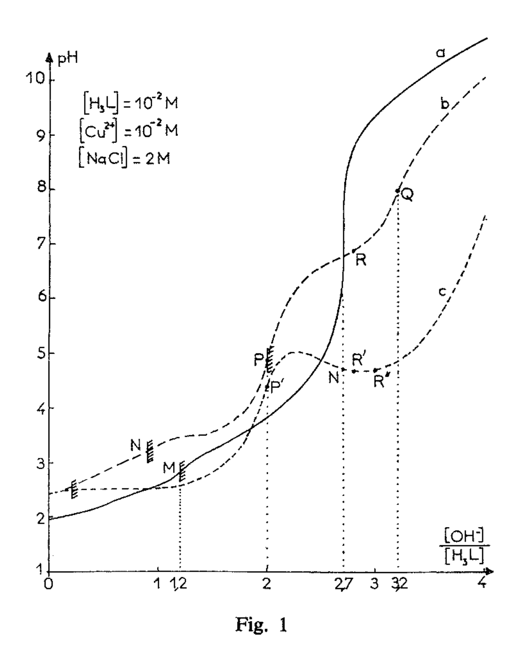


Fig. 1

entre le glutathion et le cuivre II, en suivant leur évolution jusqu'à l'équilibre. A cet effet, nous avons préparé des séries de mélanges dans lesquels les concentrations en H_3L et Cu^{2+} sont égales et constantes, tandis que le pH varie avec le rapport $[OH^-]/[H_3L] = E$, par addition de soude.

Le titrage potentiométrique par de la soude a été réalisé sur une série comprenant 25 flacons (*fig.* 1) où les concentrations en glutathion et en chlorure cuivrique sont égales à 10^{-2} M, la force ionique étant maintenue constante par du chlorure de sodium 2 M. Les réactifs sont introduits dans l'ordre suivant : glutathion, soude et sel de cuivre.

La courbe (*a*) correspond à l'observation immédiate. Les premiers flacons sont limpides jusqu'à E = 1,2 (point M). Il apparaît ensuite un précipité bleu roi et les solutions surnageantes sont troubles. On observe sur la courbe deux sauts de potentiel pour les valeurs de E égales à 1,2 et 2,7.

Après trois jours on obtient la courbe (*b*). Le précipité apparaît alors dès le rapport 0,7. A partir du point P (E = 2) la solution surnageante est trouble et la quantité de précipité diminue jusqu'à disparaître au point R (E = 2,8). Les derniers flacons présentent un très léger trouble.

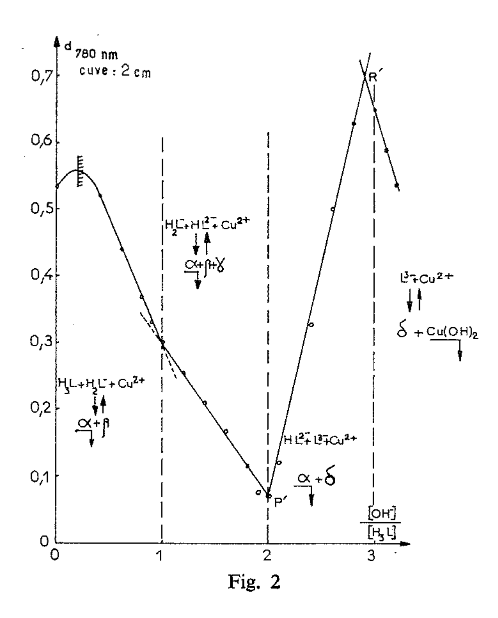


Fig. 2

Enfin au bout d'un mois [courbe (*c*)] un précipité bleu se manifeste dès le flacon de rapport 0,2. Il est de plus en plus abondant jusqu'en P′ (E = 2) et dans le même temps la solution surnageante s'éclaircit. Au delà de P′ la solution redevient bleue sans trouble, tandis que le précipité tend à disparaître jusqu'au point R′ où, la liqueur surnageante est bleu vert. Dans les flacons suivants apparaît un précipité bleu vert, dont l'aspect est semblable à celui de l'hydroxyde de cuivre.

Ces observations visuelles sont confirmées par la spectrophotométrie dans le domaine du visible (*fig.* 2). Les spectres ont été réalisés dans les conditions de la courbe (*c*) de la figure 1, c'est-à-dire après un mois d'attente, et sur les liqueurs surnageantes, où se trouvent certainement en équilibre du Cu^{2+} libre, du glutathion non complexé et différents chélates solubles ou partiellement solubles. Pour E inférieur à 2, les spectres présentent un maximum à 780 nm. L'intensité de cette bande décroit avec l'augmentation du précipité et avec la concentration en OH^-. On observe un déplacement hypsochromique du maximum à partir du rapport E = 1,6. Entre 2,1 et 2,8 il est situé à 700 nm et sa densité optique augmente avec la diminution du précipité jusqu'à la disparition totale de celui-ci au point R′. Dans les flacons suivants, correspondant à l'apparition du précipité de $Cu(OH)_2$, l'intensité de la bande diminue à nouveau.

A 780 nm, la courbe densité optique $d = f(E)$ présente trois cassures (*fig.* 3) : aux rapports 1-2 et 2,9. Si les spectres ainsi réalisés, dans la plupart des cas sur la solution surnageante d'un précipité, ne nous permettent pas leur exploitation quantitative, ils fournissent néanmoins un certain nombre de renseignements à partir desquels quelques hypothèses sont possibles; elles sont résumées par les différents équilibres notés sur la figure 3. Les formules, représentant le glutathion (de H_3L à L^{3-}) dans ces quatre équilibres, sont celles que l'on peut déduire de la neutralisation progressive du glutathion par la soude lors de la préparation des mélanges et avant l'addition de chlorure cuivrique.

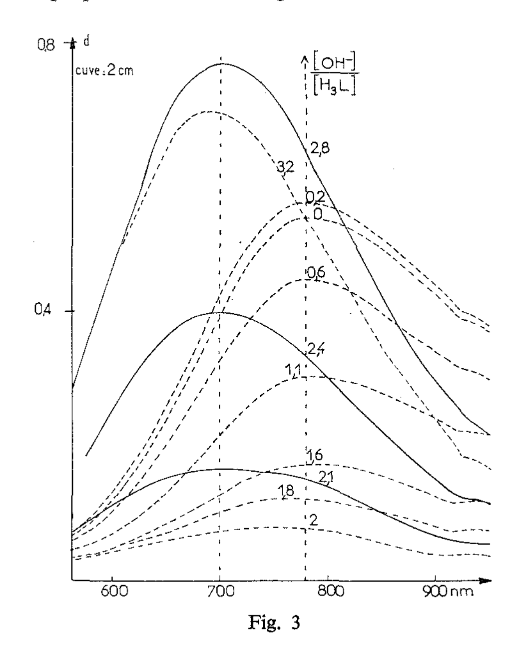


Fig. 3

Au début de la neutralisation du glutathion, on a formation de deux chélates : l'un soluble β qui présente un maximum d'absorption à 780 nm, et l'autre insoluble α qui commence à se manifester pour le rapport 0,2. Ensuite lorsque l'ionisation H_2L^- est atteinte, la cassure au rapport 1 semble montrer qu'un nouveau complexe γ se forme au détriment de β, ce qui se traduit sur la courbe (*c*) (*fig.* 1) bien qu'il n'y ait pas de saut net de pH, par la fin de la zone tampon. De plus, l'analyse des spectres montre que la bande à 780 nm se déplace légèrement, mais à partir du rapport 1,6. Ces anomalies peuvent s'expliquer de la façon suivante :

1° Cette zone est le domaine privilégié de la formation de α. Les complexes β et γ n'y existent donc qu'en faibles quantités.

2° Pour les rapports compris entre 1 et 1,5 la concentration en H_2L^- est supérieure à celle de HL^{2-} d'où β se trouve encore en plus grande quantité que γ. Ensuite, à partir du rapport 1,6, HL^{2-} devient majoritaire et γ l'emporte sur β. On obtient un déplacement du maximum. Mais simultanément la formation de α s'accentue et en P′ la quasi totalité des réactifs (cuivre et glutathion) est consommée par sa précipitation. Il est donc impossible d'isoler et de définir la bande d'absorption de γ qui ne peut être présent qu'en infimes quantités.

Au delà du rapport 2 un composé δ (maximum d'absorption à 700 nm) se forme au détriment de α qui a totalement disparu en R′. Lors d'une alcalinisation plus poussée les complexes sont détruits avec formation d'hydroxyde de cuivre.

Au cours de la neutralisation des mélanges, différents complexes se succèdent donc. Deux d'entre eux sont plus aisés à étudier. Tout d'abord α, qui précipite, est facilement isolable, ainsi que la variété δ, issue d'un équilibre plus simple, puisqu'on peut l'obtenir dans une région où il n'y a pas de précipité et où le glutathion se trouve sous une forme unique L^{3-}. L'étude de ces chélates fera l'objet d'une prochaine publication (2).

(*) Séance du 23 juin 1975.

(1) F. Pasquier, J. Lessiau et M. Machebœuf, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 32, 1950, p. 389.

(2) M. Petit, L. Abello et G. Lapluye, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975 (à paraître).

Laboratoire de Chimie physique,
Université Paris VII,
2, *place Jussieu,*
75221 *Paris Cedex* 05.

COMPTES RENDUS

DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

TABLES DU TOME 281

JUILLET-AOÛT 1975

SÉRIE C. — SCIENCES CHIMIQUES

I. — PARTIE SCIENTIFIQUE

Pages

CHIMIE PHYSIQUE

Chimie physique

Chimie des solides

Pages

Cinétique chimique

Catalyse

Thermodynamique chimique

Électrochimie

Photochimie

Spectrochimie

Métallographie

Pages

Physique métallurgique

Chimie macromoléculaire

Physicochimie macromoléculaire

Chimie de coordination

Chimie analytique

Chimie minérale

Pages

Chimie organique

II — AUTEURS

191724. — Imprimerie GAUTHIER-VILLARS, 70, rue de Saint-Mandé. 93100 Montreuil
Imprimé en France.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE DES SOLIDES. — *Influence de la volatilité d'un oxyde non-stœchiométrique sur la détermination expérimentale de grandeurs extensives. Utilisation d'un saturateur à vapeurs métalliques pour l'étude du protoxyde de manganèse à haute température.*

Note (*) de MM. **Jacki Couzin** et **Alain Duquesnoy**, présentée par M. Georges Champetier.

La mesure expérimentale des grandeurs extensives d'une phase non-stœchiométrique MO en équilibre dynamique, à température et pression totale constantes, avec une phase gazeuse de pression partielle d'oxygène donnée, est perturbée dans certains cas par la volatilité de l'oxyde. Celui-ci constitue en fait un sous-système ouvert et sa masse diminue de façon continue par passage du métal en phase vapeur, empêchant ainsi toute détermination correcte. Les auteurs proposent l'utilisation d'un saturateur solide de même nature que l'oxyde étudié et placé dans les mêmes conditions. Ils jugent de son efficacité sur l'exemple du protoxyde de manganèse dans son domaine de semi-conduction « *n* » et présentent leurs résultats relatifs aux variations, à 1 000°C, de l'écart x à la stœchiométrie de MnO_{1+x} en fonction de la pression partielle d'oxygène.

A température et pression totale constantes, les compositions chimiques des phases solide et gazeuse d'un système métal-oxygène en équilibre thermodynamique, ne dépendent que d'un paramètre quels que soient la nature et le nombre des constituants. En effet, dans l'hypothèse d'un défaut de réseau noté $M_M^{\cdot}$ dans le symbolisme de Kröger et Vink [1] et donc de la présence d'un ion M_{gaz}^{3+}, on introduit simultanément deux variables supplémentaires et deux relations correspondant à l'ionisation de M_M^x ($M_M^x \rightleftarrows M_M^{\cdot}+e^-$) et à l'égalité des potentiels chimiques ($\mu_{M_M^{\cdot}} = \mu_{M_{gaz}^{3+}}$). Expérimentalement, on réalise généralement de façon dynamique une atmosphère de pression partielle d'oxygène donnée qui peut être considérée initialement exempte de métal; il y a donc échange de matière entre les phases et l'oxyde constitue en fait un sous-système ouvert car les vapeurs métalliques proviennent d'un départ continu de son métal. Dans de nombreux cas (CoO, NiO, FeO, MnO type *p*...) la perte est très faible et n'entraîne pas d'erreurs appréciables sur la mesure de grandeurs fonction de la masse de l'échantillon; par contre, pour MnO type *n* [2] CeO_2 [[3], [4]]... elle est suffisamment importante pour empêcher toute détermination correcte [5]. C'est ce problème que nous avons tenté de résoudre sur l'exemple du protoxyde de manganèse.

Un saturateur solide de même nature que l'oxyde étudié, placé en amont de celui-ci dans des conditions identiques de température et de pression partielle d'oxygène, est capable de fournir le métal juste nécessaire à la phase gazeuse. Il existe cependant des difficultés pratiques dont la principale est l'obtention de propriétés mécaniques satisfaisantes (dureté, résistance au fluage) compatibles avec une bonne réactivité chimique.

Les essais ont été effectués à 1 000°C dans le domaine « *n* » du protoxyde de manganèse ($p_{O_2} < 10^{-13}$ atm). L'efficacité de la saturation est donnée par $(P_0 - P_{sat}/P_0)$ 100, où P_0 et P_{sat} représentent respectivement les pentes, avec et sans saturateur, des enregistrements thermogravimétriques à l'équilibre sous p_{O_2} et flux gazeux constants. Elle est de 90 % avec le dispositif expérimental schématisé dans la figure 1 et un saturateur de forme cylindrique réalisé par compression (40 t) d'une poudre de granulométrie d'environ 40 à 50 µ; ceci est suffisant pour permettre des corrections précises et établir les lois de variations isothermes de l'écart à la stœchiométrie x de MnO_{1+x} en fonction de la pression d'oxygène.

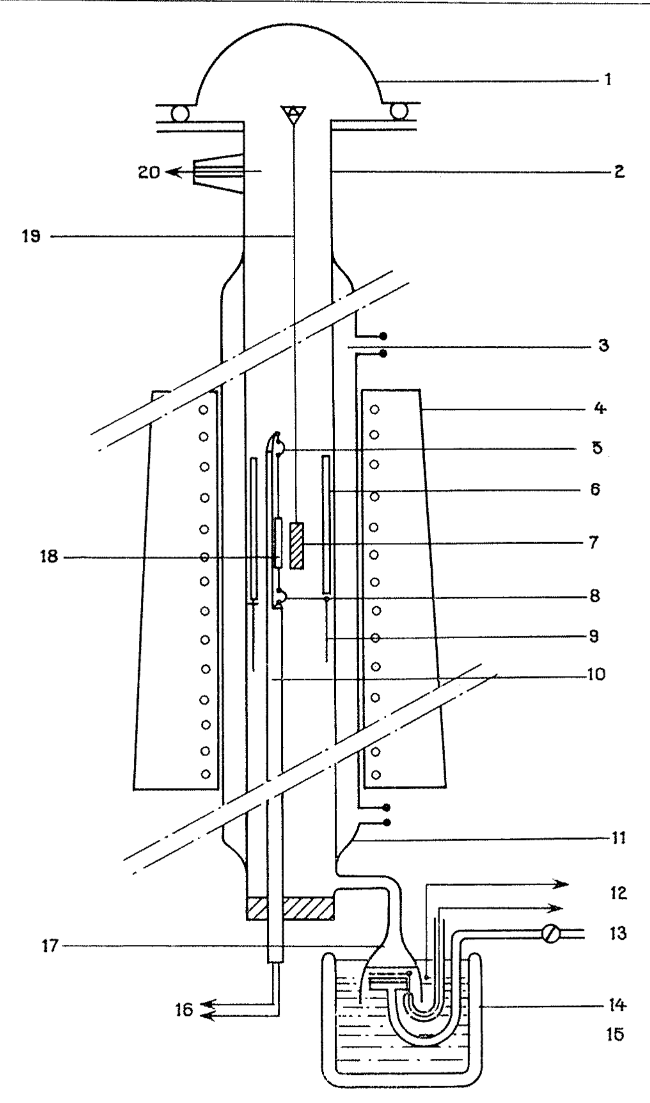


Fig. 1. — Schéma d'ensemble du dispositif expérimental utilisé pour l'étude simultanée des variations de non-stœchiométrie et de la conductivité électrique des oxydes non-stœchiométriques.

Ensemble du dispositif expérimental.

(1) ensemble de thermobalance. (2) tube laboratoire en quartz. (3) sorties de la jaquette de gaz. (4) four réglé par alimentation à bande proportionnelle (5)-(8) ensemble de sondes à oxygène (thermocouple + sondes) ([9]). (6) saturateur solide dont le centre se trouve à T et la partie amont à T + dT. (7) échantillon de MnO destiné aux mesures thermogravimétriques. (9) support de saturateur mobile permettant le réglage en position par rapport au profil thermique du four. (10) tige réfractaire support de sondes. (11) jaquette de gaz. (12) sorties électrodes commandées par le générateur de P_{O_2} à action proportionnelle ([9]). (13) arrivée gaz vecteur de débit contrôlé. (14)-(15) cellule électrolytique. (16) fils de jonction des sondes vers les enregistreurs. (17) cloche d'homogénéisation des gaz. (18) sonde de même nature (MnO) destinée aux mesures électriques. (19) tige de suspension en quartz. (20) sortie des gaz.

Nos résultats concernent plus particulièrement le domaine des faibles p_{O_2} du diagramme (x; $\log p_{O_2}$) de la figure 2; ils montrent très nettement le passage d'une non-stœchiométrie par déficit de métal ($x > 0$) à une non-stœchiométrie par excès de métal ($x < 0$), et confirment les conclusions d'études antérieures relatives à la conductivité électrique et au pouvoir thermoélectrique de l'oxyde de manganèse [([6]) à ([8])].

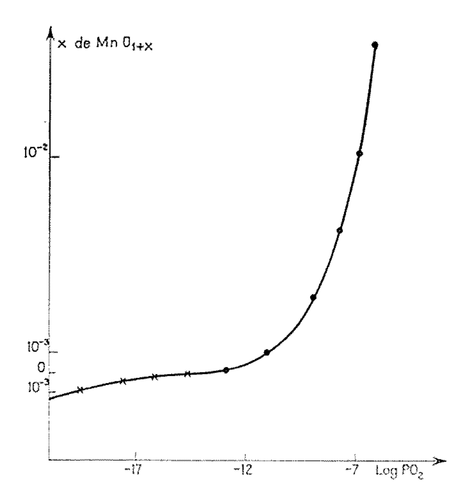


Fig. 2. — Variations à 1 000°C de x de MnO_{1+x} en fonction de la P_{O_2}.
Les P_{O_2} sont réalisées par la technique habituelle du laboratoire ([9]).
. . . . non-stœchiométrie par déficit métallique $P_{O_2} > 10^{-13,50}$.
× × × non-stœchiométrie par excès de métal $P_{O_2} < 10^{-13,50}$.

La technique de saturation en vapeurs métalliques que nous avons décrite ici est généralisable à l'ensemble des mesures portant sur des grandeurs extensives et pour tout composé solide de volatilité non négligeable. Nous l'employons actuellement dans des travaux sur la non-stœchiométrie et la conductivité électrique des solutions solides ternaires Mn-Fe-O à haute température.

(*) Séance du 9 juin 1975.

(1) F. A. Kroger et H. T. Vink, *Solids State Phys.*, in F. Seitz et D. Turnbull, Academic Press, New York, 1966, F. A. Kroger in *The Chemistry of Imperfect Crystal*, North Holland, Amsterdam, 1964.
(2) A. Duquesnoy, *Thèse d'État*, Lille, 1966.
(3) Y. Wilbert, J. J. Oehlig et A. Duquesnoy, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1960.
(4) Y. Wilbert, J. J. Oehlig et A. Duquesnoy, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 550.
(5) J. Couzin, *Thèse de 3e cycle*, Amiens, 1975.
(6) J. J. Oehlig, H. Le Brusq, A. Duquesnoy et F. Marion, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 421.
(7) J. J. Oehlig, *Thèse d'État*, Amiens, 1974.
(8) A. Z. Hed et D. S. Tannhauser, *J. Chem. Phys.*, 47, n° 6, 1967, p. 2090-2104.
(9) J. J. Oehlig, A. Jamet et A. Duquesnoy, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1021.

Laboratoire des Matériaux semi-conducteurs,
U. E. R. Sciences exactes et naturelles,
33, *rue Saint-Leu,*
80000 *Amiens.*

MÉTALLURGIE GÉNÉRALE. — *Étude comparée par microgravimétrie, analyse par réaction nucléaire et spectrophotométrie, de l'épaisseur de films minces d'oxyde formés sur le molybdène* (1). Note (*) de Mlle **Françoise Lepage**, MM. **Daniel David** et **Jean Bardolle**, présentée par M. Georges Chaudron.

Trois méthodes de détermination de l'épaisseur de films minces d'oxyde MoO_3 formés sur le molybdène ont été utilisées : la microgravimétrie, l'analyse par réaction nucléaire et des dosages spectrophotométriques. Une étude a été d'abord réalisée avec des films interférentiels obtenus par oxydation à l'air à 368 et 402°C. La concordance entre la méthode microgravimétrique et l'analyse nucléaire avec les mêmes échantillons, est meilleure que 10 %. La méthode nucléaire a, de plus, permis de calculer avec précision l'épaisseur des films formés à l'air à la température ordinaire; elle est en général de 25 à 30 Å.

La détermination de l'épaisseur de films minces d'oxyde a donné lieu à de nombreux travaux de recherches et les méthodes utilisées sont fort diverses. On peut en trouver une description détaillée dans différents ouvrages sur l'oxydation des métaux [(2) et (3)]. D'autres ouvrages traitent du problème sous sa forme plus générale [(4) et (5)]. Les travaux décrits ici concernent une comparaison des épaisseurs de couches d'oxyde formées sur le molybdène, déterminées par diverses méthodes : microgravimétrie, analyse par réaction nucléaire et dosages spectrophotométriques.

Le métal utilisé est du molybdène à 99,9 % de pureté dont le tableau d'analyse type en parties par million atomiques est le suivant :

C	O	N	Fe	Ni	Si	Al	Cu	Pb
<500	15-500	50	<200	20	45	<15	<5	<5

Des échantillons sont découpés sous forme de plaquettes et leur surface subit différentes préparations : polissage aux papiers abrasifs jusqu'au numéro 800, polissage électrolytique dans un bain d'alcool méthylique-acide sulfurique, lavage à l'eau distillée et à l'alcool, traitement pendant 4 h à 700°C environ sous hydrogène pur. L'oxydation de l'échantillon s'effectue dans l'air, aux températures de 368 ou 402°C. Les temps d'oxydation varient entre 30 mn et 15 h. Le film formé est MoO_3, déterminé par diffraction électronique par réflexion et transmission.

A. MESURE DES PRISES DE MASSE PAR MICROGRAVIMÉTRIE. — Les mesures de masse doivent s'effectuer à l'aide d'une balance sensible. Un microgramme de prise de masse par centimètre carré correspond à une épaisseur de MoO_3 de 64 Å. Nous avons utilisé une balance « Sartorius » sensible à 1/10 μg. La reproductibilité dans les conditions de nos mesures n'était toutefois que de l'ordre de 1 μg. La méthode microgravimétrique permet d'atteindre directement la prise de masse totale de l'échantillon. L'erreur sur la mesure de surface est d'environ 3 p. cent.

B. DÉTERMINATION PAR RÉACTION NUCLÉAIRE DE L'OXYGÈNE FIXÉ. — Nous avons utilisé la méthode d'analyse fondée sur l'observation de réactions nucléaires, développée par Amsel et coll. [(6)-(8)], et déjà appliquée à divers problèmes de métallurgie [(9), (10)].

Rappelons simplement que la réaction nucléaire employée pour doser l'oxygène est ^{16}O (*d*, *p*) $^{17}O^*$; les deutons incidents ont une énergie de 900 keV, la résolution en énergie des protons émis est de l'ordre de 40 keV, et la sensibilité est de 2.10^{14} atomes/cm² ([9]).

Par simple comparaison des nombres de protons émis respectivement par l'étalon et par l'échantillon analysé, on obtient le nombre d'atomes d'oxygène par centimètre carré fixés à la surface de ce dernier. Sachant que l'oxyde formé sur le molybdène est MoO_3, il est possible de traduire cette donnée expérimentale (at./cm²) en épaisseur équivalente (Å). A titre d'exemple, pour un échantillon oxydé 1 h à 402°C, le dosage nucléaire indique 450×10^{15} at./cm² d'oxygène, ce qui correspond à une épaisseur d'environ 770 Å d'oxyde MoO_3. La valeur de la densité de l'oxyde utilisée ici est 4.7.

C. ANALYSE SPECTROPHOTOMÉTRIQUE DU FILM DE MoO_3. — L'oxyde MoO_3 peut être dissout facilement dans une solution de soude 0,1 M et donne des ions Mo (VI). Ceux-ci forment en milieu réducteur (chlorure stanneux) et en présence de sulfocyanure un complexe où le molybdène est réduit à l'état de Mo (V) : Mo $(SCN)_5$ coloré en rouge et soluble dans de nombreux solvants organiques avec un maximum d'absorption à 475 mμ. La solution colorée suit la loi de Beer ([11]). Le complexe coloré est extrait dans l'alcool isoamylique et le dosage s'effectue sur la solution alcoolique. Comme dans le cas de la méthode microgravimétrique, la détermination de l'épaisseur du film nécessite la mesure de la surface de l'échantillon. L'erreur sur la surface étant de 3 p. cent environ et celle sur le dosage de 4 à 5 p. cent, la précision est ici de l'ordre de 7 à 8 p. cent.

D. COMPARAISON DES RÉSULTATS OBTENUS PAR LES DIVERSES MÉTHODES. — Les résultats des mesures d'épaisseur par les différentes méthodes sont reportés dans les tableaux I et II relatifs respectivement aux essais effectués à 368 et 402°C.

TABLEAU I

368°C Durée d'oxydation	Micro-gravimétrie Épaisseurs (Å)	Analyse nucléaire Atomes/cm² (.10¹⁵)	Analyse nucléaire Épaisseurs (Å)	Écarts (%)	Spectro-photométrie. Épaisseurs (Å)
1 h.......	420	223	380	— 10	330
1 h.......		219	370		
3 h.......	550	341	580	+ 6	470-500
		294	500		
6 h.......	690	447	760	+ 10	740-780
	660	430	730	+ 11	
9 h.......	870	503	850	— 2	1 010-1 050
15 h.......	1 270	718	1 220	— 4	1 120-1 190
		631	1 070		

On a également reporté dans ces tableaux les pourcentages d'écart entre les mesures effectuées par analyse nucléaire et microgravimétrie; pour ces deux types d'essais, les échantillons étaient identiques. La dernière colonne des tableaux est relative aux essais spectrophotométriques et, dans ce cas, les échantillons étaient différents des précédents; en conséquence, les écarts n'ont pas été indiqués. On constate déjà la bonne concordance des mesures nucléaires effectuées sur divers échantillons oxydés dans les mêmes conditions.

La reproductibilité des résultats des dosages nucléaires, sur un même échantillon, que l'on utilise plusieurs fois le même point d'impact ou que l'on change de point d'impact, est de l'ordre de 2 p. cent.

TABLEAU II

402°C Durée d'oxydation	Micro-gravimétrie Épaisseurs (Å)	Analyse nucléaire Atomes/cm² (.10¹⁵)	Analyse nucléaire Épaisseurs (Å)	Écarts (%)	Spectro-photométrie Épaisseurs (Å)
30 mn		310	520		520-570
		326	550		
		319	540		
	510	331	560	+ 10	
1 h	790	457	770	− 3	800-820
	850	493	840	− 1	
		453	770		
		380	640		
1 h 45 mn	830	489	830	0	1 120-1 170
	1 140	670	1 140	0	
3 h	1 370	866	1 470	+ 7	1 550-1 650
	1 250	700	1 190	− 5	
5 h	1 870	1 046	1 770	− 6	
	2 040	1 122	1 900	− 7	

Cette méthode est donc extrêmement sensible. Elle a déjà été appliquée par l'un d'entre nous à la détermination du nombre d'atomes d'oxygène fixé à la surface de divers échantillons métalliques, en fonction de leurs modes de polissage ([11]). Nous l'avons utilisée ici, dans le cas du molybdène, pour l'étude des trois préparations de surface décrites précédemment.

TABLEAU III

Mode de préparation	Temps de passage à l'air (jours)	Analyse nucléaire Atomes/cm² (.10¹⁵)	Analyse nucléaire Épaisseurs (Å)
Poli papier	8	16	27
	12	18	30
Poli papier + électrolytique	8	13	22
	12	14	24
	45	19	33
Idem + traitement sous hydrogène	8	14	24
	12	18	30
	45	34	58

Le nombre d'atomes trouvés, après polissage électrolytique et un temps de passage à l'air de huit jours est de 13.10^{15} atomes/cm². D'autres essais effectués par Béranger, l'un de nous et coll. ([12]) indiquent une valeur sensiblement moitié (7.10^{15} atomes/cm²) mais pour un temps de séjour à l'air qui est seulement de l'ordre de 24 h.

En définitive l'analyse nucléaire, parmi les trois méthodes utilisées dans nos essais, s'est révélée comme très reproductible, la plus sensible et la plus précise pour doser l'oxygène fixé à la surface d'échantillons de molybdène.

(*) Séance du 21 juillet 1975.

(1) Travail effectué dans le cadre de la RCP n° 157 du C. N. R. S.

(2) KUBASCHEWSKI et HOPKINS, *Oxidation of Metals and Alloys*, Butterworths, 1962.

(3) J. BENARD, *L'oxydation des métaux*, Gauthier-Villars, Paris, 1962.

(4) G. HASS et coll., *Physics of Thin Films. Advances in Research and Development*, I, 1963 et suivants, Academic Press.

(5) E. M. MORT et W. G. GULDNER, *Physical Measurement and Analysis of Thin Films*, Plenum Press, 1969.

(6) G. AMSEL et D. SAMUEL, *Phys. Chem. Sol.*, 23, 1962, p. 1707.

(7) G. AMSEL, *Analytical Chemistry*, 39, 1967, p. 1689.

(8) G. AMSEL, J. P. NADAI, E. D'ARTEMARE, D. DAVID, E. GIRARD et J. MOULIN, *Nucl. Inst. Meth.*, 92, 1971, p. 481.

(9) G. AMSEL, D. DAVID, G. BERANGER et P. BOISOT, *Revue de Physique Appliquée*, 3, 1968, p. 373.

(10) D. DAVID, G. AMSEL, P. BOISOT et G. BÉRANGER, *J. Electrochem. Soc.*, 122, 1975, p. 388.

(11) G. CHARLOT, *Les méthodes de la Chimie analytique. Analyse quantitative minérale*, Masson (1966), p. 802-803.

(12) G. BÉRANGER, D. DAVID, E. A. GARCIA et X. LUCAS, *Revue de Physique Appliquée*, 10, 1975, p. 87.

F. L. et J. B. :

Laboratoire de Chimie des Solides,
Université d'Orléans et C. R. C. C. H. T.,
(C. N. R. S.),
45000 *Orléans;*

D. D. :

Groupe de Physique des Solides
de l'École normale Supérieure,
Université de Paris VII,
75000 *Paris.*

CRISTALLOCHIMIE. – *Structure cristalline du sulfate de penbutolol* ($C_{18}N_1O_2H_{24}$, SO_4H^-). Note (*) de MM. **Michel Gadret**, **Michel Goursolle**, **Jean-Michel Léger** et **Jean-Claude Colleter**, présentée par M. Jean Wyart.

Cristal monoclinique, groupe spatial P 2_1 avec a = 14,189 Å; b = 12,184 Å; c = 6,071 Å; β = 96°13; Z = 2.

Position des atomes déterminée à partir de 1 440 réflexions obtenues par diffraction des rayons X. Les ions sulfate assurent la cohésion cristalline.

Le sulfate de penbutolol appartient à une série de molécules thérapeutiquement très actives : les β bloquants (*fig.* 1). Nous avons déjà déterminé la structure cristalline de plusieurs dérivés de cette série [1].

Fig. 1

Cristallisé dans l'éthanol en milieu sulfurique il se présente sous forme de petites plaquettes blanches. Les paramètres cristallins sont les suivants :

Groupe de symétrie monoclinique : P 2_1

$$a = 14{,}189\,\text{Å};\quad b = 12{,}184\,\text{Å};\quad c = 6{,}071\,\text{Å};\quad \beta = 96^0 13';\quad V = 1\,043\,\text{Å}^3.$$

Nombre de molécules dans la maille : Z = 2.

Les intensités des 1 440 réflexions observées ont été mesurées sur un diffractomètre automatique trois cercles « Siemens ». Les sections de Patterson nous ont permis de situer dans la maille l'atome de soufre et un des oxygènes de l'ion sulfate.

La méthode de l'atome lourd nous a ensuite conduit à la structure de départ.

Les hydrogènes ont été placés par sections différence de Cochran.

L'affinement par moindres carrés, par le programme de Ahmed, a donné un facteur de reliabilité R = 0,051.

Les coordonnées atomiques, et les coefficients d'agitation thermique multipliés par 10^4, figurent sur le tableau.

TABLEAU

Paramètres atomiques

	X	Y	Z	Bi/B 11	B 22	B 33	B 13	B 12	B 23
C (1)....	0,2005	,5107	,2171	45	57	308	−51	−20	36
C (2)....	,2178	,4449	,0397	82	62	356	−58	3	−49
C (3)....	,1409	,4099	−,1147	89	85	429	−72	−26	−21
C (4)....	,0518	,4412	−,0793	91	84	528	−174	−54	82
C (5)....	,0337	,5088	,1010	59	72	529	−124	−24	88
C (6)....	,1092	,5465	,2501	51	50	384	−11	−10	69
C (7)....	,0953	,6197	,4433	40	62	485	44	−9	74
C (8)....	,1401	,7352	,4361	61	66	630	119	−33	−56
C (9)....	,0965	,7978	,6145	80	77	597	149	−4	−51
C (10)...	,0041	,7408	,6508	53	96	684	164	−1	3
C (11)...	,0079	,6487	,4808	41	91	640	61	−9	51
O (12)...	,2704	,5404	,3769	38	86	304	−2	−6	−29
C (13)...	,3659	,5331	,3308	38	58	321	−4	0	−34
C (14)...	,4257	,5793	,5295	50	49	236	38	11	6
O (15)...	,4033	,6923	,5660	52	47	288	24	5	−44
C (16)...	,5300	,5671	,4954	45	69	169	14	1	−10
N (17)...	,5911	,5963	,7033	33	52	248	13	10	−16
C (18)...	,6971	,6031	,6855	37	55	311	59	−2	14
C (19)...	,7299	,4959	,5853	53	93	580	73	21	−112
C (20)...	,7435	,6201	,9259	58	115	379	−65	−2	27
C (21)...	,7146	,7037	,5442	57	85	432	102	−39	34
S (22)....	,5264	,3367	−,0449	59	40	239	48	2	22
O (23)...	,5447	,4469	,0285	99	54	306	80	−26	−26
O (24)...	,5217	,3281	−,2816	134	60	236	36	14	−9
O (25)...	,6151	,2644	,0403	60	109	397	88	52	81
O (26)...	,4454	,2880	,0483	67	90	607	74	−13	196
H (20)...	,2842	,4213	,0196	6,6	–	–	–	–	–
H (30)...	,1558	,3633	−,2465	6,4	–	–	–	–	–
H (40)...	−,0028	,4188	−,1808	7,4	–	–	–	–	–
H (50)...	−,0364	,5315	,1277	5,2	–	–	–	–	–
H (80)...	,1862	,7570	,3468	7,1	–	–	–	–	–
H (90)...	,1228	,8656	,6936	8,2	–	–	–	–	–
H (100)..	−,0340	,7619	,7577	9,0	–	–	–	–	–
H (110)..	−,0669	,6176	,4108	9,0	–	–	–	–	–
H (130)..	,3823	,4561	,3006	5,3	–	–	–	–	–
H (131)..	,3763	,5794	,1896	5,3	–	–	–	–	–
H (140)..	,4113	,5404	,6651	4,5	–	–	–	–	–
H (150)..	,4209	,7343	,4280	6,3	–	–	–	–	–
H (160)..	,5431	,4860	,4496	5,0	–	–	–	–	–
H (161)..	,5443	,6185	,3652	5,1	–	–	–	–	–
H (170)..	,5647	,6119	,8397	8,7	–	–	–	–	–
H (190)..	,7163	,4329	,6848	6,7	–	–	–	–	–
H (191)..	,7949	,4947	,5582	5,5	–	–	–	–	–
H (192)..	,6916	,4865	,4357	5,5	–	–	–	–	–
H (200)..	,8123	,6259	,9265	6,1	–	–	–	–	–
H (201)..	,7162	,6890	,9988	7,1	–	–	–	–	–
H (202)..	,7298	,5584	1,0298	6,2	–	–	–	–	–
H (210)..	,6724	,7030	,3948	7,7	–	–	–	–	–
H (211)..	,7764	,7057	,5213	5,9	–	–	–	–	–
H (212)..	,6993	,7715	,6258	6,9	–	–	–	–	–

La figure 2 représente la projection de la structure suivant l'axe $\vec{c}$.

La cohésion cristalline est assurée essentiellement par les ions sulfate qui engendrent un réseau de liaisons hydrogène le long de l'axe 2_1 – (O (23) – – – N (17) 2,82 Å; N (17) – – – O (26) 2,86 Å; O (25) – – – O (15) 2,58 Å; O (15) – – – O (24) 2,69 Å).

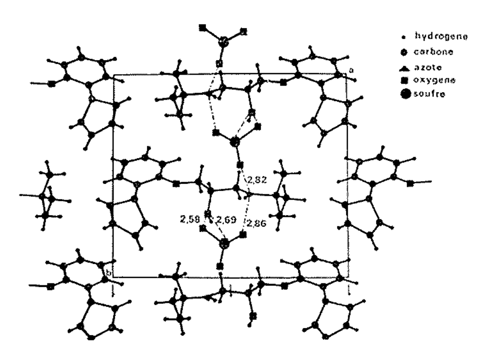


Fig. 2

Ce type d'enchaînement de liaisons hydrogène est fréquemment rencontré dans les structures cristallines des dérivés de cette série.

(*) Séance du 16 juin 1975.

[1] M. Gadret, M. Goursolle, J. M. Léger, et J. C. Colleter, *Acta Cryst.* (A paraître, 1975).

M. G. et M. G. :

Laboratoire de Chimie analytique,
Faculté de Pharmacie,
Université de Bordeaux II,
91, *rue Leyteire,*
33000 *Bordeaux.*

J. M. L. et J. C. C. :

Laboratoire de Cristallographie
et de Physique cristalline associé au C. N. R. S.,
Université de Bordeaux I,
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'existence du dioxodifluorobromate de potassium.* Note (*) de MM. **Georges Tantot** et **Roland Bougon**, présentée par M. Francis Perrin.

La réaction du pentafluorure de brome liquide avec le bromate de potassium a permis d'isoler un ion complexe oxyfluoré du brome V : l'ion dioxodifluorobromate $BrO_2F_2^-$. La spectroscopie Raman indique que cet ion a une structure proche de celle des dérivés correspondants du chlore et de l'iode.

Les fluorures d'iodyle IO_2F et de chloryle ClO_2F ont un comportement amphotère, dont l'aspect basique est bien connu [(1), (2)]. Les propriétés acides de ces fluorures sont mises en évidence par la formation des ions dioxodifluoroiodate (3) et dioxodifluorochlorate (4).

L'existence de ces ions laissait entrevoir celle du dérivé bromé correspondant. Toutefois, les méthodes de synthèse appliquées aux précédents fluorohalates [(5), (6)] se sont heurtées respectivement à l'absence de réaction entre l'ion bromate et l'acide fluorhydrique aqueux (7) et à l'instabilité du fluorure de bromyle (8).

Nous rendons compte ici de la préparation et de la caractérisation du dioxodifluorobromate de potassium $KBrO_2F_2$, jusqu'alors inconnu.

1. Partie expérimentale. — Les transferts de produits solides sont effectués en boîte sèche sous atmosphère d'azote. Les produits volatils sont transférés par vaporisation et condensation dans une rampe à vide en monel.

Les réactifs sont le bromate de potassium $KBrO_3$, de provenance commerciale, et le pentafluorure de brome BrF_5 fourni par la société « Comurhex » (Pierrelatte). Le bromate est broyé puis dégazé à 120°C sous vide secondaire pendant plusieurs heures. BrF_5 est distillé avant emploi et sa pureté vérifiée par spectroscopie Raman et infrarouge (spectromètres « Coderg » T 800 excité par la raie verte d'un laser « Spectraphysics » modèle 164,et « Perkin-Elmer » modèle 457 ou « Beckman » IR 9).

La réaction a lieu dans un tube de « KelF » (polymonofluorotrichloroéthylène) préalablement traité par BrF_5 liquide puis dégazé sous vide secondaire. Le pentafluorure est ajouté en quantité approximativement équimoléculaire dans le tube auparavant empli de bromate et refroidi à -196°C. Le mélange est alors réchauffé progressivement, et la synthèse se poursuit à la température ambiante pendant 6 à 8 h.

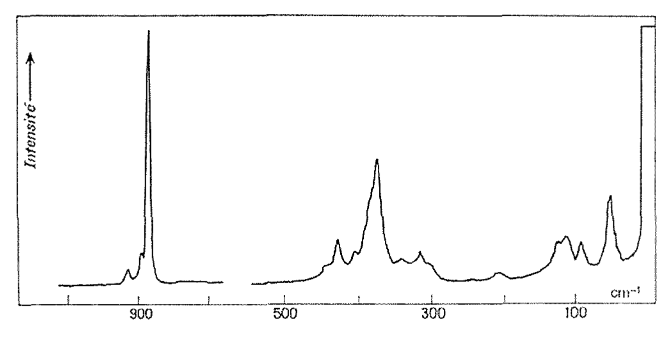
Après ce temps, la fraction volatile à la température ambiante est distillée et analysée par spectrométrie infrarouge et microsublimation-microdésorption [(9), (10)] sous forme gazeuse, et par spectrométrie Raman pour la forme liquide. Les diagrammes de diffraction X du solide résiduel, contenu dans des capillaires de Lindeman ∅ 0,3 mm étuvés à 220°C sont réalisés dans une chambre « Philips » de 360 mm avec la raie K_α du cuivre. Pour les spectres de diffusion Raman la poudre est contenue dans un capillaire ∅ 2 mm en « Pyrex, » et pour le spectre infrarouge, le solide est retenu entre deux fines plaques de chlorure d'argent qui sont ensuite comprimées.

Les meilleures conditions de réaction semblent être celles pour lesquelles le rapport $BrF_5/KBrO_3$ est voisin de 1. Pour des rapports supérieurs la vitesse de réaction est très

faible, et pour des rapports inférieurs $KBrF_4$ est le constituant principal du résidu solide; dans ces conditions, la réaction est d'ailleurs quelquefois très violente. La nature des composés rencontrés nous conduit à proposer pour schéma réactionnel :

$$BrF_5 + KBrO_3 \rightarrow KBrO_2F_2 + BrF_3 + 1/2\, O_2.$$

A partir d'une certaine concentration en BrF_3, et tout spécialement lorsqu'on se trouve en présence d'un excès de bromate, la réaction principale est concurrencée par les réactions entre BrF_3 et $KBrO_3$ ou $KBrO_2F_2$. Par mélange de ces derniers corps



Spectre de diffusion Raman de $KBrO_2F_2$

à la température ambiante, nous avons d'ailleurs vérifié l'existence de réactions rapides conduisant à $KBrF_4$. Le processus principal lui-même apparaît complexe, et pourrait mettre en jeu un composé oxyfluoré intermédiaire.

2. Résultats. — L'analyse chimique, après mise en solution du produit, donne les résultats suivants exprimés en pourcentages massiques : (les valeurs entre parenthèses sont calculées pour la formule $KBrO_2F_2$) K : 21,4 (20,7); Br : 44,2 (42,3); F : 19,2 (20,1); O (obtenu par différence) : 15,2 (16,9). $KBrO_2F_2$ se présente sous la forme d'une poudre

Tableau

Fréquences de diffusion Raman des modes internes de $KBrO_2F_2$

Fréquence (cm^{-1})	Nature	Attribution (groupe C_{2v})
910	$\nu_{as}(BrO)$	$\nu_8\ (B_2)$
893 885 F	$\nu_s\ (BrO)$	$\nu_1\ (A_1)$
453	—	—
433 m	$\delta_s\ (OBrO)$	$\nu_2\ (A_1)$
408	—	—
389 375 F	$\nu_s\ (BrF)$	$\nu_3\ (A_1)$
346	—	—
314 301	—	—
199	$\delta_s\ (FBrF)$	$\nu_4\ (A_1)$

blanche très hygroscopique. Ce produit est sans tension de vapeur à la température ambiante et se décompose vers 360 K [détermination faite à l'aide du microcalorimètre MCB ([11])].

Le diagramme de diffraction X de la poudre est en cours d'indexation, mais il apparaît déjà que $KBrO_2F_2$ possède un réseau cristallin assez peu symétrique, et qu'il n'est pas isotype de KIO_2F_2 ([12]).

Le spectre de diffusion Raman de $KBrO_2F_2$ est donné dans la figure, ce spectre se rapproche de celui de $CsClO_2F_2$ ([4]).

La liste des fréquences observées est donnée dans le tableau. En plus des modes internes qui sont mentionnés, le spectre présente quatre modes externes respectivement situés à 121, 105, 88 et 50 cm^{-1}, correspondant à un motif d'au moins deux molécules. Le couplage dynamique qui en résulte expliquerait les importants dédoublements observés pour certaines raies.

Les raies situées à 885, 893 et 910 cm^{-1} sont attribuables à des extensions des liaisons BrO [([13]), ([14])].

D'autre part quelques raies sont attribuables par comparaison avec le composé $CsClO_2F_2$ (*voir* tableau). Une attribution complète est toutefois difficile sans la connaissance précise du spectre d'absorption infrarouge, qui contrairement au spectre Raman n'a pas encore été obtenu de façon totalement reproductible.

(*) Séance du 16 juin 1975.

([1]) F. Aubke et H. A. Carter, *Inorg. Chem.*, 10, 1971, p. 2296.
([2]) K. O. Christe, D. Pilipovich, W. Sawodny et C. J. Schack, *Inorg. Chem.*, 8, 1969, p. 2489.
([3]) A. W. Jache, S. Kongpricha et J. J. Pitts, *Inorg. Chem.*, 4, 1965, p. 257.
([4]) E. C. Curtis et K. O. Christe, *Inorg. Chem.*, 11, 1972, p. 35.
([5]) O. Lauenstein et R. F. Weinland, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 20, 1899, p. 30.
([6]) W. B. Fox et D. K. Huggins, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 6, 1970, p. 337.
([7]) G. Mitra, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 368, 1969, p. 336.
([8]) M. Schmeisser et E. Pammer, *Angew. Chem.*, 69, 1957, p. 781.
([9]) P. Delvalle, Rapport CEA-R 2308, 1963.
([10]) R. Benoit, C. Girlando et O. Hartmanshenn, Rapport CEA-R 4053, 1970.
([11]) P. Barberi, Brevet CEA en 7019 831, 29 mai 1970.
([12]) L. Helmholtz et M. T. Rogers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 1537.
([13]) E. H. Appelman et H. H. Claassen, *Inorg. Chem.* 9, 1970, p. 622.
([14]) J. L. Pascal et J. Potier, *Chem. Commun.*, 1973, p. 446.

C. E. A., Division de chimie,
Département de génie isotopique,
B. P. n° 2,
91190 *Gif-sur-Yvette.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Isocyanurates de diallyle-1.3 et d'aryle-5*. Note (*) de MM. **André Étienne, Georges Lonchambon, Bernard Bonte, Jacques Roques** et **Alain Pichot**, présentée par M. Henri Normant.

L'isocyanurate de diallyle-1.3 et de phényle-5 est préparé directement par réaction, vers 140°, de l'isocyanate d'allyle (2 mol) avec le phénylcarbamate d'éthyle (1 mol) mais le processus se décompose en trois stades : cyclisation de l'allylcarbamoyl-4 allyl-4 phényl-2 allophanate d'éthyle, lequel est obtenu par addition de l'isocyanate d'allyle au phényl-2 allyl-4 allophanate d'éthyle, celui-ci provenant déjà de l'addition de l'isocyanate d'allyle au phénylcarbamate d'éthyle. Ce procédé est valable pour la préparation de dérivés analogues substitués sur le phényle.

Le produit de base, dénommé aussi diallyl-1.3 phényl-5 trioxo-2.4.6 perhydrotriazine-1.3.5, est transformé en un certain nombre de dérivés. L'addition, sur les doubles liaisons, de l'hydrogène, des halogènes et de l'oxygène (par les peroxydes) donne respectivement les dérivés dipropylés-1.3, bis (dihalogéno-2.3 propylés)-1.3 et bis (époxy-2.3 propylés)-1.3. La fixation des halogénures d'alkylmagnésium fournit les hydroxy-4 alkyl-4 diallyl-1.3 phényl-5 dioxo-2.6 perhydrotriazines-1.3.5 et le bromure de phénylmagnésium conduit à l'hydroxy-2 diallyl-1.3 diphényl-2.5 dioxo-4.6 perhydrotriazine-1.3.5. Le dérivé hydroxylé-4 méthylé-4 se déshydrate par chauffage en le composé méthylénique-4. Celui-ci ainsi que l'hydroxy-2 diallyl-1.3 diphényl-2.5 dioxo-4.6 perhydrotriazine-1.3.5 sont transformés en sels d'énamines par les acides minéraux.

Poursuivant la recherche de triazines susceptibles de présenter des propriétés phytosanitaires, on signale une préparation d'isocyanurates mixtes allyliques et phényliques en l'espèce : les diallyl-1.3 aryl-5 trioxo-2.4.6 perhydrotriazines-1.3.5.

La méthode est une extension de celle qui a déjà été trouvée au Laboratoire pour préparer les isocyanurates de diméthyle-1.3 et d'aryle-5 [1]. C'est ainsi que, en chauffant à 140° (24 h), un mélange d'arylcarbamates d'éthyle (1 mol) et d'isocyanate d'allyle (2 mol), en présence de triéthylamine (NEt_3) comme activeur (1 %), on obtient des diallyl-1.3 aryl-5 trioxo-2.4.6 perhydrotriazines-1.3.5; à titre d'exemple, les groupes aryles en 5 sont le phényle, les chloro-4 et dichloro-2.4 phényles, les nitro-2 et nitro-4 phényles, le chloro-4 nitro-3 phényle, l'éthoxycarbonyloxy-4 phényle, les méthyl-4 et méthoxy-4 phényles, le naphtyl-2, le diméthylamino-4 phényle.

De plus, les (phénylène-1.2 et 1.4)-5.5 bis (diallyl-1.3 trioxo-2.4.6 perhydrotriazines-1.3.5) sont obtenus respectivement à partir des *o-o'* et *p-p'* phénylène biscarbamates d'éthyle et de l'isocyanate d'allyle.

Pour mémoire, signalons que les dérivés nitrés donnent, par réduction (fer + HCl), les dérivés aminés correspondants.

Ces composés, outre leur emploi possible pour la synthèse de produits phytosanitaires, pourraient trouver des applications pour la fabrication de colorants susceptibles de faire partie de substrats polymériques.

L'étude de la formation du dérivé arylé de base **4**, à partir du phénylcarbamate d'éthyle, **1**, et de l'isocyanate d'allyle, a permis d'obtenir quelques précisions sur le processus réactionnel.

On constate, en effet, que le carbanilate d'éthyle, **1**, réagit, sans solvant, à la température ordinaire, avec une mole d'isocyanate d'allyle, en présence de NEt_3 (1 %) pour donner le phényl-2 allyl-4 allophanate d'éthyle ($C_{13}H_{16}N_2O_3$). F_{inst} 34°, **2**. Celui-ci, chauffé à 80°, dans l'acétonitrile contenant NEt_3 (1 %), avec une autre mole d'isocyanate d'allyle, fournit le produit **4**.

Cependant, si l'on chauffe à 80°, le mélange des deux réactifs précédents, sans solvant, avec NEt_3 (1 %), on obtient l'allylcarbamoyl-4 allyl-4 phényl-2 allophanate d'éthyle ($C_{17}H_{21}N_3O_4$), F_{inst} 15°, **3**, à côté du produit **4**. De plus, l'allophanate **3**, simplement chauffé, à 80°, dans l'acétonitrile, donne uniquement la diallyl-1.3 phényl-5 trioxo-2.4.6 perhydrotriazine-1.3.5, **4**.

On voit ainsi que la préparation de ce produit se fait, à 80°, à partir de l'isocyanate d'allyle et du carbanilate d'éthyle, **1**, par l'intermédiaire des produits **2** et **3**, mais la synthèse peut être réalisée aussi directement, à 140°, sans solvant.

L'étude de quelques propriétés du produit de base, **4**, a été entreprise.

Ce corps, est stable envers les acides minéraux, même à 100°, mais il est hydrolysé, au reflux, dans une solution alcaline (soude N) pour donner le diallyl-1.3 phényl-5 biuret, $C_6H_5NHCON(All)CONH(All)$, produit déjà obtenu au Laboratoire par réaction de l'aniline avec la diallyl-3.5 trioxo-2.4.6 perhydro-oxadiazine-1.3.5, [2].

Les doubles liaisons allyliques, additionnent certains réactifs. Ainsi l'hydrogène, en présence de palladium sur alumine (5 %) se fixe, à froid, pour donner l'isocyanurate de dipropyle-1.3 et de phényle-5, **5**.

Le chlore et le brome, dans CCl_4, réagissent à la température ordinaire, pour fournir les dérivés tétrachlorés **6** *a* et tétrabromés **6** *b*.

L'époxydation des doubles liaisons [[3], [4]] du produit, **4**, dans le méthanol, à pH 9-9.5, par l'eau oxygénée et le benzonitrile, fournit un mélange de mono et de diépoxyde, **7** *a* et **7** *b*, que l'on sépare facilement par chromatographie sur silice (mélange éluant : $CHCl_3 + AcOEt$ 7/3).

D'autre part, une extension des travaux concernant l'action des organométalliques sur le dérivé diméthylé-1.3 phénylé-5 [1] a été effectuée avec l'isocyanurate de base, **4**.

Un seul carbonyle du cycle est attaqué par les organomagnésiens dans l'éther, avec formation de deux catégories de dérivés. La réaction avec les halogénures de méthyle et de benzylmagnésium se fait exclusivement sur le carbonyle en 4, pour fournir respectivement les méthyl-4 et benzyl-4 hydroxy-4 diallyl-1.3 phényl-5 dioxo-2.6 perhydrotriazines-1.3.5, **8** *a* et **8** *b*. En revanche, avec le bromure de phénylmagnésium, l'attaque se produit sur le carbonyle en 2 pour aboutir à l'hydroxy-2 diallyl-1.3 diphényl-2.5 dioxo-4.6 perhydrotriazine-1.3.5, **9**. Le dérivé éthylé n'a pu être obtenu.

L'identification des deux catégories de produits résulte de l'examen des spectres RMN ($CDCl_3$). Ainsi, le spectre de l'hydroxy-2 diallyl-1.3 diphényl-2.5 dioxo-4.6 perhydrotriazine-1.3.5, **9**, montre qu'il y a identité des CH_2 des deux N-allyles (1 doublet centré à $\delta = 3{,}65$), tandis que les spectres des méthyl-4, benzyl-4 et hydroxy-4 diallyl-1.3 phényl-5 dioxo-2.6 perhydrotriazines-1.3.5, **8** *a* et **8** *b*, sont caractérisés par des CH_2 différents des deux groupes N-allyliques (deux doublets distincts centrés à $\delta = 4{,}05$ et $4{,}35$).

La déshydratation azéotropique, (benzène) de l'alcool **8** *a*, fournit l'énamine : la méthylène-4 diallyl-1.3 phényl-5 dioxo-2.6 perhydrotriazine-1.3.5, **10** *a*.

La déshydratation hétéro-azéotropique de l'alcool **8** *b* donne aussi l'énamine benzylidénique **10** *b*, mais celle-ci est mélangée avec le réactif **8** *b*, en raison de la réhydratation partielle à l'air humide de **10** *b*.

Enfin, les hydroxy-4 méthyl-4 et méthylène-4 diallyl-1.3 phényl-5 dioxo-2.6 perhydrotriazines-1.3.5, **8** *a* et **10** *a* fournissent, avec le chlorure d'hydrogène dans le THF, et, avec l'acide perchlorique dans l'éthanol, des sels stables, chlorure et perchlorate de méthyl-4 diallyl-1.3 phényl-5 dioxo-2.6 tétrahydro-1.2.6.3 (ou 5) triazinium-1.3.5, **11** a_1 et **11** a_2. Ces sels, traités par Na_2CO_3 dans un solvant humide, redonnent l'alcool **8** *a*. Toutefois, en milieu anhydre, on retrouve l'énamine **10** *a*. Il est à noter que le composé hydroxylé-4 et benzylé-4, **8** *b*, ne donne pas les sels correspondants.

Néanmoins, HCl et $HClO_4$ réagissent sur l'alcool **9** pour donner les chlorure et perchlorate de diallyl-1.3 diphényl-2.5 dioxo-4.6 tétrahydro-1 (ou 3).4.5.6 triazinium-1.3.5, **12** a_1 et **12** a_2. Ces sels redonnent l'alcool **9** après traitement par Na_2CO_3, en milieu humide.

Diallyl-1.3 trioxo-2.4.6 perhydrotriazine-1.3.5 arylés en 5. — Phényl-5, $C_{15}H_{15}N_3O_3$, F_{inst} 68°. (Chloro-4 phényl)-5, $C_{15}H_{14}N_3O_3Cl$, F_{inst} 100° (Dichloro-2,4 phényl)-5, $C_{15}H_{13}N_3O_3Cl_2$, F_{inst} 84°. (Nitro-4 phényl)-5, $C_{15}H_{14}N_4O_5$, F_{inst} 174°. (Nitro-2 phényl)-5, $C_{15}H_{14}N_4O_5$, F_{inst} 130°. (Chloro-4 nitro-3 phényl)-5, $C_{15}H_{13}N_4O_5Cl$, F_{inst} 140°. (Ethoxycarbonyloxy-4 phényl)-5, $C_{18}H_{19}N_3O_6$, F_{inst} 102°. (Méthyl-4 phényl)-5, $C_{16}H_{17}N_3O_3$, F_{inst} 104°. (Méthoxy-4 phényl)-5, $C_{16}H_{17}N_3O_4$, F_{inst} 74°. (Naphtyl-2)-5, $C_{19}H_{17}N_3O_3$, F_{inst} 96°. (Diméthylamino-4 phényl)-5, $C_{17}H_{20}N_4O_3$, F_{inst} 106°. (Amino-4 phényl)-5, $C_{15}H_{16}N_4O_3$, F_{inst} 146°. (Chloro-4 amino-3 phényl)-5, $C_{15}H_{15}N_4O_3Cl$, F_{inst} 124°.

Bis (diallyl-1.3 trioxo-2.4.6 perhydrotriazines-1.3.5). — (Phénylène-1.2)-5.5, $C_{24}H_{24}N_6O_6$, F_{inst} 266°. Phénylène-1.4)-5.5, $C_{24}H_{24}N_6O_6$, F_{inst} 164°.

Phényl-5 trioxo-2.4.6 perhydrotriazines-1.3.5 substituées en 1.3. — Dipropyl-1.3. $C_{15}H_{19}N_3O_3$, F_{inst} 64°, **5**. Bis (dichloro-2.3 propyl)-1.3, $C_{15}H_{15}N_3O_3Cl_4$, F_{inst} 110°, **6** *a*,

Bis (dibromo-2.3 propyl)-1.3, $C_{15}H_{15}N_3O_3Br_4$, F_{inst} 142°, **6** *b*. Allyl-1 (époxy-2.3 propyl)-3, $C_{15}H_{15}N_3O_4$, F_{inst} 124°, **7** *a*. Bis (époxy-2.3 propyl)-1.3, $C_{15}H_{15}N_3O_5$, F_{inst} 138°, **7** *b*.

DIALLYL-1.3 PHÉNYL-5 DIOXO-2.6 PERHYDROTRIAZINES-1.3.5 SUBSTITUÉES EN 4. — Hydroxy-4 méthyl-4, $C_{16}H_{19}N_3O_3$, F_{inst} 136°, **8** *a*. Hydroxy-4 benzyl-4, $C_{22}H_{23}N_3O_3$, F_{inst} 184°, **8** *b*. Méthylène-4, $C_{16}H_{17}N_3O_2$, $É_{0,3}$ 140°, **10** *a*.

DIALLYL-1.3 PHÉNYL-5 DIOXO-4.6 PERHYDROTRIAZINE-1.3.5 SUBSTITUÉE EN 2. — Hydroxy-2 phényl-2, $C_{21}H_{21}N_3O_3$, F_{inst} 154°, **9**.

MÉTHYL-4 DIALLYL-1.3 PHÉNYL-5 DIOXO-2.6 TÉTRAHYDRO-1.2.6.3 (OU 5) TRIAZINIUM-1.3.5. — Chlorure, $C_{16}H_{18}N_3O_2Cl$, F_{inst} 152° **11** a_1. Perchlorate, $C_{16}H_{18}N_3O_6Cl$, F_{inst} 178°, **11** a_2.

DIALLY-1.3 DIPHÉNYL-2.5 DIOXO-4.6 TÉTRAHYDRO-1 (OU 3) 4.5.6 TRIAZINIUM-1.3.5. — Chlorure, $C_{21}H_{20}N_3O_2Cl$, F_{inst} 224°, **12** a_1. Perchlorate, $C_{21}H_{20}N_3O_6Cl$, F_{inst} 263°, **12** a_2.

(*) Séance du 7 juillet 1975

(1) A. ÉTIENNE, B. BONTE, G. LONCHAMBON et J. ROQUES, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 969.
(2) A. ÉTIENNE, B. BONTE et B. DRUET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 242.
(3) CIBA-GEIGY, brevet allemand n° 2 132 988, 1972.
(4) Y. OGATA et Y. SAWAKI, *Tetrahedron*, 20, 1964, p. 2065.

Conservatoire national des Arts et Métiers,
Laboratoire de Chimie industrielle,
292, *rue Saint-Martin,*
75141 *Paris Cedex* 03.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de* $TiCl_4$ *sur les éthers d'énol provenant de β céto-esters.* Note (*) de MM. **Guy Declercq**, **Gérard Moutardier** et **Pierre Mastagli**, présentée par M. Henri Normant.

Les auteurs montrent que l'action du tétrachlorure de titane sur les éthers d'énol dérivant de β céto-esters permet l'obtention sélective de dérivés des acides ortho et para orselliniques.

Les dérivés des acides ortho et para orselliniques (I et II), se rencontrent à l'état naturel dans un grand nombre de lichens. Depuis fort longtemps les auteurs [(1), (2)] ont supposé leur formation à partir de l'acide acétylacétique libre, également présent dans ces espèces végétales particulières.

CH3 COOH (I) OH OH

CH3 (II) OH OH COOH

Nous sommes en mesure de montrer que certains dérivés de ces acides peuvent être préparés par action du tétrachlorure de titane sur les éthers d'énol de l'acétylacétate d'éthyle.

L'intérêt de cette méthode, réside dans le fait qu'elle permet d'obtenir sélectivement les dérivés para ou ortho orselliniques suivant le produit de départ choisi. Les β alcoxy crotonates d'alkyle donnant le dérivé para, alors que les β aryloxy crotonates d'alkyle conduisent au dérivé ortho, selon les deux réactions types ci-dessous :

$$2\ CH_3-C(OEt)=CH-COOEt + 2TiCl_4 \longrightarrow$$ (A) : OH, CH_3, COOEt, OEt

$$2\ CH_3-C(O\phi)=CH-COOEt + 2TiCl_4 \longrightarrow$$ (B) : COOEt, OH, CH_3, OEt

Une fois ces deux isomères obtenus de façon univoque, il était relativement aisé de démontrer leurs structures respectives.

Nous avons procédé en deux étapes :

Dans un premier temps, les produits A et B ont été saponifiés et décarboxylés par chauffage de leur sel de potassium en solution aqueuse. Ils conduisent tous deux au même

produit C identifié comme le mono-éther de l'orcine, au moyen de son spectre RMN et de ses constantes physiques.

(A) ... 1) KOH 2) H^+ ... Δ K_2CO_3 ... (C)

(B) ... 1) KOH 2) H^+ ...

Puis A et B traités par EtI en milieu basique, conduisent à deux produits isomères A′ et B′ dont l'un totalement symétrique ne devrait présenter qu'une seule absorption en RMN pour les deux protons aromatiques, tandis que l'autre, pour ces mêmes protons devrait montrer un système complexe.

Si cette différence n'apparaît pas pour un spectre enregistré à 60 MHz, par contre, à 250 MHz, on peut observer les systèmes annoncés.

(A) (B) — Et I → (A′) (B′)

(D)

On aurait pu envisager pour B la structure isomère D : mais les spectres d'absorption infrarouge de ces produits montrent un très net abaissement de la fréquence de vibration du carbonyle de l'ester ($1\,650\ cm^{-1}$), ce qui indique une chélation probable de l'ester avec la fonction phénol. Le déplacement du proton phénolique en RMN ($11{,}6.10^{-6}$) est également à l'appui de cette thèse.

Cette réaction a été étendue à un certain nombre d'esters crotoniques ce qui nous a permis d'obtenir les produits ci-dessous.

Il est à noter que les deux dérivés méthoxylés (structures A et B) étaient connus dans la littérature (3), nous avons pu ainsi constater l'identité de leurs points de fusion, ainsi que ceux de leurs dérivés bromés avec ceux des produits obtenus par nos soins.

$$CH_3-C(X)=CH-COOR \xrightarrow{TiCl_4}$$ (Structure A) ou (Structure B)

Structure A : noyau aromatique portant OH, CH_3, COOR et OR. Structure B : noyau aromatique portant COOR, OH, CH_3 et OR.

Produits de départ			Produits d'arrivée	
X	OR	Structure	OR	Points de fusion
CH_3O-	CH_3O-	A	CH_3O-	96
Eto	Eto	A	Eto—	79
Iso-Pro—	Iso-Pro	pas de réaction	—	—
n-Buo—	*n*-Buo—	A	*n*-Buo—	32
Iso-Buo—	Iso-Buo—	A	Iso-Buo—	48
Φ O—	CH_3O-	B	CH_3O-	63
Φ O—	Eto—	B	Eto—	56
Φ O—	*n*-Buo—	B	*n*-Buo—	Liquide
p-CH_3 Φ O—	Eto —	B	Eto—	56
p-NO_2 Φ O—	Eto—	B	Eto—	56
m-CH_3 Φ O—	Eto—	B	Eto—	56

En ce qui concerne le mécanisme, les expériences suivantes peuvent apporter certaines indications :

$$\overset{(d)}{CH_3}-C=\overset{(b)}{CH}-COOR. \quad (C \text{ portant } OR)$$

Le proton situé en (*b*) est indispensable à la réaction, en effet sa substitution par un radical méthyle par exemple, empêche toute condensation. Le site (*b*) étant privilégié face à une attaque électrophile, il semblerait que le départ du proton (*b*) après l'addition éventuelle d'un carbocation conditionnerait la suite du chemin réactionnel.

Un des groupes méthyle (*d*) participe à la synthèse du cycle et doit donc perdre deux protons afin d'assurer l'aromatisation finale; effectivement les deux esters :

$$H-C(OEt)=CH-COOEt \quad \text{et} \quad \Phi-C(OEt)=CH-COOEt$$

ne donnent lieu à aucune cyclisation. De plus si on remplace le méthyle (*d*) par un groupement isopropyle, le seul proton restant ne suffit pas à assurer la réaction.

Notons que les alcoxy-crotonates d'alcools secondaires ne réagissent pas avec $TiCl_4$, nous n'avons pu déterminer s'il s'agissait d'une contrainte stérique ou s'il fallait envisager d'autres causes.

Dans la réaction conduisant au produit B, il est intéressant de constater qu'on ne retrouve pas le groupe phénoxy dans la molécule condensée; on peut sans doute l'expliquer par un échange total *in situ* en faveur du groupe éthoxy.

Les limitations apparentes de cette réaction nous ont permis d'envisager des synthèses particulièrement intéressantes. En effet un éther d'énol substitué en (*b*) et un éther d'énol ne possédant pas de proton en (*d*) peuvent réagir ensemble pour conduire à des produits analogues à ceux précédemment décrits.

$$CH_3-\underset{OEt}{C}=\underset{Et}{C}-COOEt + \varnothing-\underset{OEt}{C}=CH-COOEt \xrightarrow{TiCl_4}$$ (biphényle substitué : COOEt, OH, Et, OEt)

D'autres réactions de ce type sont actuellement en cours.

La mise en œuvre de la réaction ne présente pas de difficultés particulières. A une solution de l'éther d'énol dans deux fois son volume de chlorure de méthylène, refroidie à 0°, on ajoute goutte à goutte en agitant la quantité théorique de $TiCl_4$. L'addition terminée, on laisse reposer quelques heures à température ambiante, puis on hydrolyse sur de la glace pilée, on décante, extrait les phases aqueuses; les différentes phases organiques sont réunies, lavées, neutralisées puis, le solvant une fois éliminé, distillées sous pression réduite.

Le produit est ensuite recristallisé dans le pentane. Les rendements avoisinent 35 % dans le cas de la réaction A.

En conclusion, on peut souligner l'intérêt que confère à cette réaction sa grande sélectivité et la relative complexité des structures élaborées. Les travaux en cours permettront bientôt une approche du mécanisme et de différentes possibilités qui feront l'objet d'une publication ultérieure.

(*) Séance du 9 juin 1975.

(1) MOSBACK, Z. *Naturforsh.*, 14 B, 1959, p. 69.
(2) SONN, *Chem. Ber.*, 61, 1928, p. 926.
(3) HERZIG, WENZEL et KURZWEIL, *Monatsh. Chem.*, 24, 1903, p. 899.

Institut Catholique,
12, *rue Cassette*, 75006 *Paris.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Dissociation d'acides propioniques halogéno-substitués en solvants mixtes eau-acétonitrile; effet de substituants.* Note (*) de Mme **Colette Moreau**, présentée par M. Ivan Peychès.

Nous avons déterminé les pK de quelques acides propioniques halogénés dans des mélanges eau-acétonitrile, par potentiométrie, à 25,0° C. L'analyse des résultats nous a montré que les constantes d'acidité de ces produits ne se classent pas toujours dans l'ordre attendu et que la loi de TAFT est applicable dans ces solvants.

Nous avons étudié la dissociation d'acides propioniques halogénés dans des solvants eau-acétonitrile contenant 20; 40; 60; 80 % en poids d'acétonitrile. Ces déterminations nous ont permis de nous rendre compte du comportement de cette famille d'acides dans ces milieux et de comparer avec les études précédemment faites dans le méthanol ([1]) et les solvants eau-éthanol ([2]), quant à :

— leur acidité relative, fonction de la nature, de la place et du nombre de substituants halogènes;

— la manière dont la loi de TAFT est vérifiée dans ces milieux pour cette série d'acides. Pour ceci il a été nécessaire de mesurer le pK de l'acide acétique dans les différents mélanges eau-acétonitrile considérés.

La méthode utilisée consiste en des dosages acide-base. Nous nous sommes heurtée à un certain nombre de difficultés provenant d'une part de ce qu'il faut éliminer toute éventualité d'hydrolyse acide du nitrile et d'autre part de ce qu'une dégradation de la base forte n'est pas à exclure.

Le choix de cette dernière a posé un problème. Les bases fortes, telles que potasse ou soude, décomposent l'acétonitrile. Nous avons donc utilisé une base organique et notre choix s'est finalement porté sur l'hydroxyde de tétraméthyl ammonium (TMAH) qui s'est révélé satisfaisant moyennant certaines précautions.

Cette base, en solution dans les mélanges eau-acétonitrile, à donc servi à doser les solutions d'acides. Les premiers essais nous ont montré que les solutions évoluaient en fonction du temps. Nous avons par conséquent procédé à plusieurs déterminations à intervalles de temps réguliers, et extrapolé la valeur du $pH_{1/2}$ au temps $t = 0$. En conséquence, les dosages potentiométriques (réalisés avec un couple d'électrodes verre-calomel) ont toujours été faits sur des solutions de base (TMAH 10^{-1} M) et d'acides (2.10^{-2} M) fraichement préparées, de manière à parer à toute erreur due au vieillissement de ces produits dans ces milieux.

L'étalonnage de l'appareil est réalisé avec une solution aqueuse de phtalate acide de potassium 0,05 M. Il faut donc faire intervenir un paramètre de transfert, $({}^{t}D_{g})_{H}$, dont les valeurs ont été précédemment déterminées dans ces milieux ([3]) pour rendre compte de la différence entre le pH de la solution considérée par rapport à l'état de référence dans le solvant mixte et le pH correspondant à l'état de référence quand l'état de référence est l'eau.

Des courbes de titrage E (mV) = $f(V_{TMAH})$, on déduit le pK de l'acide par la relation :

$$p(^{s}K) = p(^{w}H)_{1/2} + \log {}^{s}\gamma_H + \log \frac{(m/2) - m_{H^+}}{(m/2) + m_{H^+}} + (^{t}D_g)_{H^+}$$

Le tableau suivant regroupe les valeurs des pK mesurés à 25,0°C. Elles sont données avec une précision de ± 0,02 à ± 0,03 unité de pK pour les mélanges riches en acétonitrile.

TABLEAU

% en poids d'ACN .... Acides	0	20	40	60	80
acétique	4,75	5,29	5,99	6,84	8,33
propionique	4,88	5,49	6,24	7,13	8,63
α Cl propionique	2,90	3,52	4,33	5,15	6,50
β Cl »	4,11	4,71	5,52	6,32	7,71
α Br »	3,01	3,64	4,46	5,31	6,64
β Br »	4,02	4,62	5,49	6,28	7,64
β I »	4,06	4,70	5,53	6,33	7,66
α-α-diCl »	1,49	2,09	2,88	3,66	4,88
α-β-diCl »	2,28	2,89	3,62	4,55	5,74
α-β-diBr »	2,36	2,93	3,79	4,63	5,89

La substitution par un atome d'halogène crée un dipôle $X^- - C^+$ et provoque une nouvelle répartition des charges électroniques à l'intérieur de la molécule. De ce fait, la constante de dissociation est modifiée. Selon Eucken ([4]), pour un solvant donné, cet effet de substituant dépend directement du moment dipolaire et de la distance entre le dipôle et le proton. Considérant les valeurs relatives des moments dipolaires des liaisons

$$C-X : \underset{(1,51\,D)}{C-Cl} > \underset{(1,48\,D)}{C-Br} > \underset{(1,29\,D)}{C-I}.$$

le classement suivant doit être, et a été effectivement, observé :

$$pK_{R-Cl} < pK_{R-Br} < pK_{R-I}.$$

Ceci a été vérifié pour les dérivés α-halogénés, mais ne l'a pas été pour les composés substitués en position β. Nous observons les mêmes anomalies précédemment constatées dans le méthanol anhydre ([1]) et les mélanges eau-éthanol ([2]). La diminution d'acidité des composés β-chlorés peut s'expliquer en envisageant la formation d'une liaison hydrogène intramoléculaire du type ╲O-H...Cl╱.

De plus, si la distance entre l'halogène et le groupement acide augmente (α → β substitution) nous aurons :

$$pK_{\alpha-X} < pK_{\beta-X}.$$

Enfin, si le nombre des atomes d'halogènes introduits dans la molécule augmente, l'acidité s'en trouve renforcée :

$$pK_{di-X} < pK_{mono-X}.$$

Nous nous sommes proposé d'appliquer la loi de Taft à cette série d'acides dans les milieux étudiés.

Selon Taft (5), la différence entre le pK d'un acide et celui de son homologue substitué peut s'écrire : ${}^{R}\delta pK = \sigma^* \rho^*$, où σ^* représente un coefficient propre au substituant et ρ^* une constante propre à la réaction.

Pour chaque solvant, les courbes représentatives de ${}^{R}\delta pK$ (différence entre le pK de l'acide acétique et le pK de chacun des autres acides considérés) en fonction des valeurs de σ^* données par Taft sont des droites pour les points relatifs aux acides mono substitués. Leurs pentes, égales à ρ^*, ont été déterminées par la méthode des moindres carrés. La précision avec laquelle la loi est vérifiée est caractérisée par le coefficient de corrélation r et la déviation standard s. Les valeurs obtenues pour r et s indiquent une vérification satisfaisante de la loi de Taft dans ces milieux eau-acétonitrile, d'après les limites établies par Jaffe (6).

% en poids d'ACN	20	40	60	80
ρ^*	1,65	1,58	1,61	1,74
r	0,99	0,99	0,99	0,99
s	0,03	0,08	0,06	0,04

Notons enfin que, pour ce qui concerne les acides disubstitués, nous constatons, comme nous l'avions fait auparavant dans le méthanol (2), que si l'on attribue à chacun des acides un coefficient σ^* égal à la somme des deux coefficients σ^* afférant à chacun des substituants pris séparément, les points se rapprochent de la droite tracée pour les mono acides substitués. Ceci semble indiquer que cette additivité est applicable pour les σ^* dans les solvants eau-acétonitrile.

(*) Séance du 23 juin 1975.

(1) C. Moreau, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 31.
(2) C. Moreau, *Thèse de 3e Cycle*, Clermont-Ferrand, 1969.
(3) C. Moreau et G. Douheret, *J. Chim. Phys.*, 71, 1974, p. 1313.
(4) A. Eucken, *Helv. Chim. Acta*, 17, 1934, p. 1183.
(5) R. W. Taft, Jr, *Steric Effects in Organic Chemistry*, ed. by M. S. Newman, John Wiley, New York, 1956, p. 606.
(6) H. H. Jaffe, *Chem. Rev.*, 53, 1953, p. 191.

Laboratoire de Chimie générale,
Université de Clermont-Ferrand,
B. P. n° 45, 63170 *Aubière.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la détermination du coefficient de pouvoir thermoélectrique à composition chimique constante des oxydes non stœchiométriques.* Note (*) de MM. **Jean-Louis Carpentier**, **Jean-Jacques Oehlig** et **Alain Duquesnoy** présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs proposent une méthode différenciant le coefficient de pouvoir thermoélectrique à composition chimique constante $\alpha_T(x)$ de celui mesuré à l'équilibre stationnaire $\alpha_{T,k}$. Ils utilisent à cet effet la différence entre les vitesses des processus chimique et thermique intervenant dans le phénomène. Les résultats obtenus pour le protoxyde de cobalt $[\alpha_T(x) > \alpha_{T,k}]$ et le protoxyde de fer $[\alpha_T(x) < \alpha_{T,k}]$ sont justifiés sur la base des lois de variations de la non-stœchiométrie de ces oxydes en fonction de la température, sous pression partielle d'oxygène constante.

Le coefficient de pouvoir thermoélectrique d'un oxyde non stœchiométrique est mesurable dans l'état stationnaire par $\alpha_{T,k} = \lim^{k}_{\Delta T \to 0} \Delta V/\Delta T$ au second ordre près; ΔV et ΔT représentent les différences de potentiel et de température de la chaîne expérimentale Pt-oxyde-Pt, et k désigne l'ensemble des variables fixant la pression partielle d'oxygène

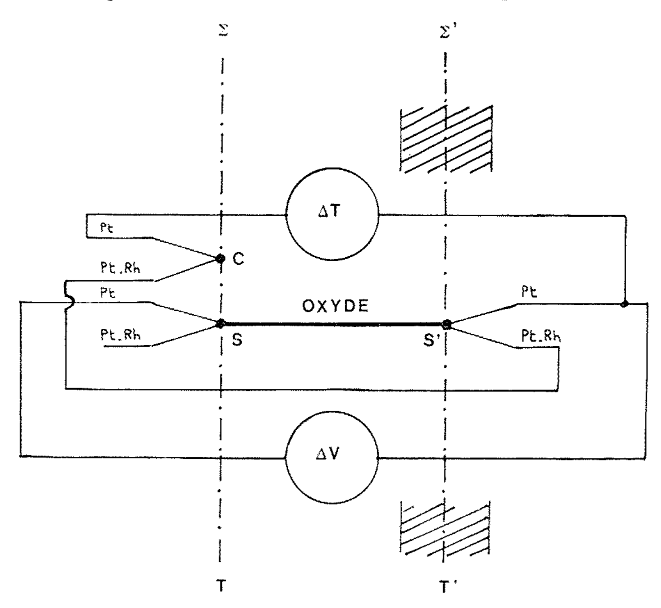


Fig. 1. — Schéma du dispositif expérimental utilisé pour la détermination du coefficient de p. t. e. $\alpha_T(x)$.
Σ, section isotherme à T; S, jonction Pt, Pt-Rh à 10 %, oxyde à T; C, couple Pt, Pt-Rh 10 % à T; Σ', zone de chauffage annexe; S', jonction Pt, Pt-Rh 10 %, oxyde à T'.
Les ΔT sont mesurés entre les soudures S' et C.
Les ΔV sont mesurés entre les soudures S et S'.

p_{O_2}. Le potentiel local $V(\vec{r})$ est fonction de la composition chimique $x(\vec{r})$ et de la température $T(\vec{r})$ et nous avons précédemment établi la relation :

$$\alpha_{T,k} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_x + \left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_T \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_{P_{O_2}} + \left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_T \left(\frac{\partial x}{\partial p_{O_2,k}}\right)_T \left(\frac{\partial p_{O_2}}{\partial T}\right)_k. \qquad (1)$$

Le seul terme assimilable au coefficient de p. t. e. défini pour les matériaux semi-conducteurs homogènes et sur lequel il est possible d'appliquer les théories classiques [(2) à (5)] est $(\partial V/\partial T)_x = \alpha_T(x)$, coefficient de p. t. e. à composition chimique constante. Nous proposons ici une méthode en permettant la détermination ainsi que les résultats obtenus sur les protoxydes de cobalt et de fer.

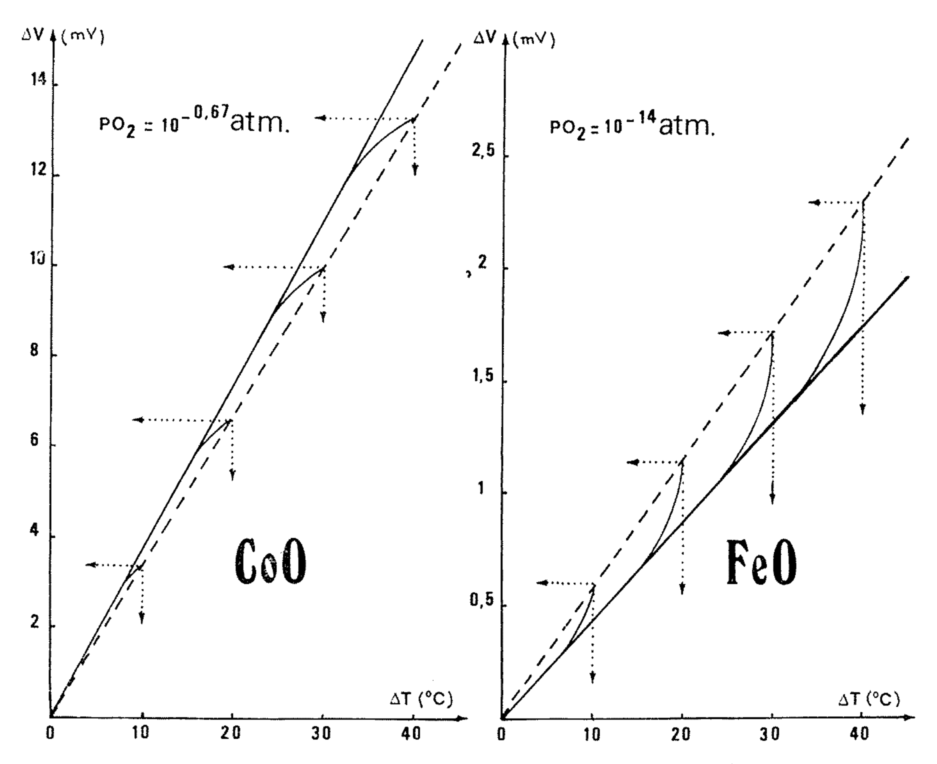


Fig. 2. — Variations à 1 000°C de la d. d. p. thermoélectrique des chaînes Pt-CoO-Pt (*a*) et Pt-Fe0-Pt (*b*) en fonction des ΔT à p_{O_2} constante et pour des ΔT^∞ de 10, 20, 30 et 40°C.

- La pente des droites en traits pleins mesure $\alpha_T(x) = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_x$.
- Les flèches en pointillés donnent les valeurs de ΔT^∞ et ΔV^∞.
- La pente des droites en traits discontinus mesure $\alpha_{T,k} = \Delta V^\infty/\Delta T^\infty$.

Il est nécessaire de réaliser un gradient de température n'entraînant pas de modification dans la composition chimique x de l'oxyde durant un temps suffisant aux mesures de ΔV et ΔT. Dans ce but, nous avons pensé tirer partie de la différence des cinétiques thermique et chimique ($V_{th} \gg V_{ch}$) qui régissent l'obtention de l'état stationnaire. En effet, lorsqu'un échantillon d'oxyde en équilibre thermodynamique est placé dans un gradient de température variant rapidement en fonction du temps depuis $\Delta T = 0$ jusqu'à la valeur limite ΔT^∞, il est possible d'admettre que x reste constant vers $t \to 0$. En d'autres termes, on peut dire que pendant la période transitoire d'établissement du gradient de température, la d. d. p. thermoélectrique est, hors équilibre, fonction uniquement de T.

Nous avons donc été conduits à concevoir un système de très faible inertie thermique capable de tremper la composition x_T et la pression d'oxygène. Le dispositif expérimental utilisé est schématisé dans la figure 1; il permet, à partir d'états d'équilibre à T et P_{O_2} données, d'enregistrer simultanément ΔV et ΔT dans le temps et par suite de tracer les variations de ΔV en fonction de ΔT pour divers ΔT^∞.

Les résultats relatifs aux protoxydes de cobalt et de fer sont rassemblés dans les figures 2 *a* et 2 *b*, pour des p_{O_2} comprises dans les domaines de stabilité des oxydes à 1 000°C ($10^{-11,85} < p_{O_2} < 1$ pour CoO; $10^{-13,5} < p_{O_2} < 10^{-14,75}$ pour FeO). Quel que soit ΔT^∞ les courbes sont confondues à l'origine et leur pente commune à l'origine mesure

$$\lim_{\Delta T \to O} \frac{\Delta V}{\Delta T} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_x = \alpha_T(x).$$

Les courbes passant par les points ΔV^∞, ΔT^∞ sont par contre représentatives des phénomènes thermoélectriques dans des échantillons à l'équilibre stationnaire et leurs pentes à l'origine évaluent $\alpha_{T,k}$. Sachant que les d. d. p. thermoélectriques décroissent avec le nombre de porteurs, nous avons brièvement rendu compte, dans le tableau ci-après, des inégalités $\alpha_T(x) > \alpha_{T,k}$ pour CoO et $\alpha_T(x) < \alpha_{T,k}$ pour FeO qui proviennent de l'influence du coefficient thermoélectrique de non stœchiométrie α_T (n. s.) car le terme dû aux gradients des p_{O_2} est présentement négligeable.

TABLEAU

	Oxyde de cobalt $Co_{1-x}O$ 1 000°C; $p_{O_2} = 0,67$ atm	Oxyde de fer $Fe_{1-x}O$ 1 000°C; $p_{O_2} = 10^{-14}$ atm
$(\partial V/\partial x)_T$	$< O$	$< O$
$(\partial x/\partial T_{p_{O_{2,k}}}$	$> O$ ([6]) à ([8])	$< O$ ([9]) à ([11])
$\alpha_T(\text{n. s.}) = (\partial V/\partial x_T)(\partial x/\partial T)_{p_{O_{2,k}}}$	$< O$ (= − 25µV/°C)	$> O$ (= + 9 µV/°C)
$\alpha_T(x)$	365 µV/°C	44 µV/°C
$\alpha_{T,k}$	340 µV/°C	53 µV/°C

Ce travail, préliminaire à l'étude systématique des variations isothermes du coefficient $\alpha_T(x)$ des oxydes non stœchiométriques en fonction de la pression d'oxygène, confirme les hypothèses que nous avions faites ([1]) sur la nature des phénomènes thermoélectriques. Dans une prochaine Note, nous mettrons en évidence la quantité $(\partial V/\partial x)_T\ (\partial x/\partial p_{O_2,k})_T\ (\partial p_{O_2}/\partial T)_k$ résultant des gradients des pressions partielles d'oxygène et définirons le domaine de validité de l'approximation linéaire pour ce processus irréversible.

(*) Séance du 7 juillet 1975.

([1]) A. Duquesnoy, J. L. Carpentier et J. J. Oehlig, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 1393.

([2]) T. C. Harman et J. M. Honig, *Thermoelectric and Thermomagnetic Effects and Applications*, McGraw, Hill Book Company, 1967.

([3]) R. R. Heikes et Ure, *Thermoelectricity* New York, 1961.

([4]) Tavernier et Calecki, *Introduction aux phénomènes de transport linéaires dans les semi-conducteurs*, Masson et Cie 1970.

([5]) H. J. Goldsmid, *A Heywood Book*, Temple Press Books, LTD, London, 1964.

(6) A. Duquesnoy et F. Marion, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1774.
(7) A. Duquesnoy, *Thèse d'État*, Lille, 1966.
(8) C. Wagner et W. Schottky, *Z. Phys. Chem.*, B, 11, 1931, p. 163.
(9) W. L. Roth, *Acta. Cryst.*, 13, 1960, p. 140.
(10) G. G. Libowitz, *Defect Complexes and Microdomaines in Non stoechiometric Oxydes an Analysis of Wüstite* $Fe_{1-\delta}O$, N. B. S., 68 L.
(11) P. Lafollet, *Thèse de 3e Cycle*, Amiens, mars 1975.

Laboratoire des Matériaux semi-conducteurs,
U. E. R. Sciences exactes et naturelles,
33, *rue Saint-Leu,*
80000 *Amiens.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les propriétés thermodynamiques de la wüstite solide au-dessus de* 911°C. Note (*) de M. **Pierre Vallet**, présentée par M. Georges Champetier.

Les quatre coefficients caractéristiques des trois variétés de wüstite solide sont calculés par une nouvelle méthode au-dessus de 911°C à partir des isothermes de P. Raccah (1). Les équations des isothermes qui en résultent sont comparées aux isothermes expérimentales de L. S. Darken et R. W. Gurry à 1 100, 1 200, 1 300 et 1 400°C, à l'isotherme de J.-F. Marucco à 1 075°C et aux isothermes de B. Touzelin à 1 000 et 1 075°C.

1. Introduction. — Dans un mémoire antérieur (1), il a été indiqué que, selon la thèse de P. Raccah (2), à une température absolue T, le logarithme décimal l' de la pression d'oxygène p' en équilibre avec une wüstite W de composition définie par la formule FeO_x, est une fonction linéaire de x :

(1) $$l' = \log p' = \mathrm{M}\,x + \mathrm{N}.$$

Ce mémoire (1) donne les valeurs de M et N à dix températures distinctes. Ces valeurs de M et N se répartissent en trois familles correspondant à trois variétés de wüstite W_i (i = 1, 2 ou 3) et pour chacune d'elles M_i et N_i sont des fonctions linéaires de I/T :

(2) $$\mathrm{M}_i = a_i \mathrm{T}^{-1} + b_i,$$

(3) $$\mathrm{N}_i = c_i \mathrm{T}^{-1} + d_i.$$

Il en résulte que

(4) $$l' = (a_i \mathrm{T}^{-1} + b_i)\,x + c_i \mathrm{T}^{-1} + d_i.$$

Les valeurs numériques des constantes a_i, b_i, c_i et d_i ont été déterminées d'une première manière selon ces vues (1).

2. Nouveau mode de calcul des coefficients. — Nous appliquons à la wüstite W de haute température ($\theta > 911$°C) le même traitement qu'à la wüstite de basse température ($\theta < 911$°C) (3).

A l'aide de l'équation (1), on calcule l' pour diverses valeurs de x régulièrement espacées de 1,055 à 1,150 et plus selon la variété de wüstite W_i envisagée, aux températures auxquelles M_i et N_i ont été déjà déterminés (1). On constate que l' est une fonction linéaire de I/T pour une valeur de x donnée :

(5) $$l' = \mathrm{A}_i \mathrm{T}^{-1} + \mathrm{B}_i.$$

Le coefficient de corrélation linéaire entre l' et I/T varie légèrement avec x, entre 0,999 83 et 0,998 68 pour W_1, entre 0,999 31 et 0,999 28 pour W_2 et entre 1 et 0,999 999 91 pour W_3. On trouve d'autre part, conformément à l'équation (4), que A_i et B_i sont des fonctions linéaires de x :

(6) $$\mathrm{A}_i = a_i x + c_i,$$

(7) $$\mathrm{B}_i = b_i x + d_i.$$

Le coefficient de corrélation linéaire entre A_i et x ou entre B_i et x est supérieur à 0,999 999 99 pour les trois wüstites. Il en résulte pour les coefficients a_i, b_i, c_i et d_i les valeurs du tableau I, plus précises que celles de nos premières déterminations ([1]).

TABLEAU I

	a_i	b_i	c_i	d_i
W_1..............	46 753,4	− 78 825,3	− 7,378 1	16,061 3
W_2..............	− 9 568,9	− 18 413,3	31,172 8	− 25,256 9
W_2..............	− 33 238,9	6 883,9	48,366 9	− 43,566 9

En comparant ces coefficients à ceux qui ont été donnés antérieurement, on voit qu'ils en diffèrent peu sauf pour c_2 et d_2 qui valaient respectivement $-18\,441$ et $-25{,}237$ ([1]).

Ces nouveaux coefficients permettent de rectifier légèrement les équations des frontières entre les trois wüstites. L'équation de la frontière entre W_1 et W_2 est maintenant :

$$x = (60\,412{,}0 - 41{,}318\,2\,\text{T}) : (56\,322{,}3 - 38{,}550\,9\,\text{T}), \tag{8}$$

celle de la frontière entre W_2 et W_3 :

$$x = (25\,297{,}2 - 18{,}310\,0\,\text{T}) : (23\,670{,}0 - 17{,}194\,1\,\text{T}) \tag{9}$$

et celle de la frontière entre W_1 et W_3, toutes deux métastables :

$$x = (85\,709{,}2 - 59{,}628\,2\,\text{T}) : (79\,992{,}3 - 55{,}745\,0\,\text{T}). \tag{10}$$

Ces équations diffèrent si peu de celles qui ont été déjà proposées ([4]), qu'elles se trouvent vérifiées par les mêmes expériences que les précédentes [([5]), ([6]) et ([7])].

Remarque. — Le travail antérieur de L. S. Darken et R. W. Gurry ([8]) donne des résultats bien plus proches qu'on ne le prétend de ceux de P. Raccah ([2]) aux quatre températures auxquelles ils ont opéré.

Si on compare les valeurs de l' correspondant aux valeurs de x utilisées par ces auteurs, à celles que donne l'équation (4) avec les coefficients du tableau I, on obtient des écarts quadratiques moyens λ rassemblés dans le tableau II. La comparaison est faite pour les trois wüstites aux quatre températures des auteurs américains.

TABLEAU II

θ (°C).......	1 100	1 200	1 300	1 400
W_1..............	0,128	<u>0,057</u>	<u>0,094</u>	<u>0,182</u>
W_2..............	<u>0,038</u>	0,105	0,168	0,189
W_3..............	0,097	0,218	0,341	0,470

Dans le tableau II, à chaque température, la valeur la plus faible de λ a été soulignée : elle semble indiquer la nature de la wüstite sur laquelle ont opéré L. S. Darken et R. W. Gurry. Il s'agirait de W_2 à 1 100°C et de W_1 à partir de 1 200°C. Toutefois, à 1 300 et 1 400°C, l'isotherme peut couper la frontière W_1/W_2 respectivement à $x = 1{,}061$ et $x = 1{,}066$ selon l'équation (8) : on pourrait donc avoir W_2 en deçà de ces valeurs

et W_1 au-delà. Dans cette hypothèse λ tombe à 0,084 à 1 300°C et à 0,105 à 1 400°C. Quoi qu'il en soit, λ croît avec la température : la trempe des échantillons utilisée par les auteurs américains avait sans doute un effet plus prononcé à plus haute température. P. Raccah a déjà signalé ([2]) que l'effet de la trempe s'accentue à l'approche de la frontière W/magnétite, faussant davantage x.

Signalons qu'à 1 200°C, l'écart-type de l'isotherme de P. Raccah ([1]) est $\Delta l' = \pm$ 0,076 : la valeur $\lambda = 0,057$ n'a donc rien d'insolite.

Il est intéressant d'effectuer une confrontation analogue avec des mesures plus récentes utilisant comme celles de P. Raccah ([2]) la thermogravimétrie qui élimine la trempe des échantillons et donne x directement, par exemple, avec l'isotherme de J.-F. Marucco, C. Picard, P. Gerdanian et M. Dodé ([9]) à 1 075°C ou celles de B. Touzelin ([10]) à 1 075 et 1 000°C. Ces isothermes satisfont parfaitement à l'équation (1). Le tableau III donne pour chacune d'elles respectivement M, N, le coefficient de corrélation linéaire r entre l' et x et les écarts-types respectifs ΔM, ΔN, et $\Delta l'$ au seuil de probabilité 0,05.

TABLEAU III

	M	ΔM	N	ΔN	r	$\Delta l'$
1 075°C	23,572	± 0,130	— 38,285	± 0,142	0,999 93	± 0,019
1 075°C	23,534	± 0,195	— 38,243	± 0,214	0,999 91	± 0,024
1 000°C	21,279	± 0,360	— 37,047	± 0,390	0,999 57	± 0,037

Notons que les vingt et une mesures de la première isotherme ([9]) ne sont pas plus cohérentes que les sept mesures de P. Raccah ([1]) à 1 160°C pour lesquelles $r = 0,999\,96$ et $\Delta l' = \pm$ 0,019. D'autre part, les valeurs de M et N du tableau III permettent de penser que les deux isothermes de 1 075°C ont du être obtenues avec W_2 sans manifestation de W_1 et celle de 1 000°C, avec W_3 sans apparition de W_1 ou W_2 comme dans les expériences de P. Raccah ([1]). Ces valeurs diffèrent des valeurs calculées $M_2 = 24,074$ et $N_2 = -38,917$ à 1 075°C ou des valeurs déterminées à 1 000°C par P. Raccah ([1]) $M_3 = 22,254 \pm 0,55$ et $N_2 = -38,157 \pm 0,60$ cependant comme M et N s'écartent en sens opposés de ces valeurs calculées, une certaine compensation se produit et les valeurs de l' obtenues de part et d'autre sont relativement proches. Aussi l'écart quadratique moyen λ, défini ci-dessus, vaut-il 0,084 pour la première isotherme et 0,082 pour la seconde à 1 075°C et 0,056 à 1 000°C.

3. CONCLUSION. — Les données numériques récemment proposées ([3]) jointes à celles de la présente Note semblent décrire convenablement l'ensemble des isothermes de la wüstite solide d'où découlent ses propriétés thermodynamiques ([11]). Les données expérimentales déjà un peu anciennes ([8]) tout comme les plus récentes [([9]), ([10])] confirment la forme générale des isothermes de P. Raccah ([2]) ainsi que le notaient aimablement naguère C. Picard et M. Dodé ([12]).

(*) Séance du 7 juillet 1975.

([1]) P. VALLET et P. RACCAH, *Rev. Métall.* (*Mém. Scient.*), 62, 1965, p. 1.
([2]) P. RACCAH, *Thèse*, série B, n° d'ordre 8, n° de série 7, Rennes, 1962.
([3]) P. VALLET, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 239.
([4]) P. VALLET et P. RACCAH *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3679.
([5]) C. CAREL, *Thèse*, série B, n° d'ordre 58, n° de série 27, Rennes, 1966; *Rev. Métall*, (*Mém. Scient.*), 64, 1967, p. 737 et 821.

(6) C. Carel, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 69.
(7) B. E. F. Fender et F. D. Riley, *J. Phys. Chem. Solids*, 30, 1969, p. 793.
(8) L. S. Darken et R. W. Gurry, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 1398.
(9) J.-F. Marucco, C. Picard, P. Gerdanian et M. Dodé, *J. Chim. Phys.*, 67, 1970, p. 914.
(10) B. Touzelin, *Thèse*, série A, n° d'ordre 1302, Orsay, 1974.
(11) P. Vallet, C. Carel et P. Raccah, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4028.
(12) C. Picard et M. Dodé, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 2486.

5, *rue Monticelli*,
75014 *Paris*.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence de la composition de la phase gazeuse sur la séparation isotopique de l'azote* 15 *par échange chimique entre trioxyde d'azote liquide et vapeurs nitreuses.* Note (*) de M. **Germain Lacoste** et **René Routié**, présentée par M. Georges Champetier.

La séparation isotopique de l'azote 15 par échange entre trioxyde d'azote liquide et vapeurs nitreuses est favorisée lorsque les vapeurs contiennent principalement du monoxyde d'azote.

L'obtention d'azote 15 par échange chimique entre solutions nitriques et vapeurs nitreuses s'effectue classiquement et industriellement à partir de l'acide nitrique et du monoxyde d'azote ([1]). Cependant, un certain nombre de travaux [([1]), ([2])] montre que l'utilisation du système N_2O_3-NO peut conduire à la réalisation d'installations moins volumineuses pour le même rendement, donc plus faciles à piloter, le principal inconvénient résidant toutefois dans l'emploi d'une machine frigorifique (— 10°C).

Dans ce dernier cas, le calcul du coefficient de séparation isotopique α, relatif à l'équilibre :

$$\text{(I)} \qquad {}^{14}N_2O_{3(\text{liq})} + {}^{15}NO_{(\text{gaz})} = {}^{14}N^{15}NO_{3(\text{liq})} + {}^{14}NO_{(\text{gaz})}$$

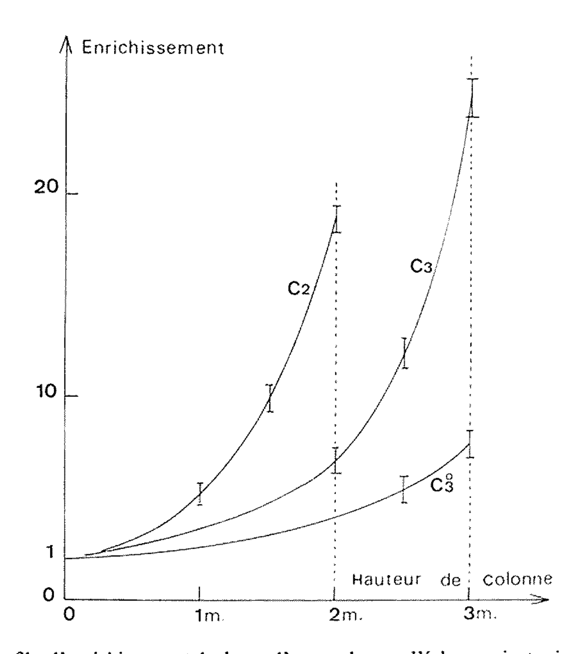
est voisin, à — 10°C, de 1,031, lorsque la phase liquide, constituée essentiellement de N_2O_3 et de N_2O_4 est en équilibre chimique avec la phase gazeuse qui renferme alors les quatre espèces : NO, NO_2, N_2O_3 et N_2O_4. Ce coefficient α se présente ainsi comme un coefficient moyen, fonction des fractions molaires des différentes espèces, ainsi que des constantes individuelles des trois principaux équilibres : N_2O_3-NO, N_2O_4-NO et NO_2-NO.

Dans les travaux précédemment cités [([1]), ([2])], on introduit dans la colonne d'échange un gaz proche de l'équilibre d'oxydo-réduction, de manière à ce que le profil chimique de la colonne soit uniforme sur toute sa hauteur. Expérimentalement, la phase liquide, à — 10°C, introduite en tête renferme en fraction molaire 0,78 mole de N_2O_3 pour 0.22 mole de N_2O_4. En bas de colonne, ces acides sont réchauffés pour être vaporisés et dissociés en NO et NO_2. Le dioxyde d'azote, par adduction d'eau et d'anhydride sulfureux, est partiellement réduit à l'état de monoxyde. Les deux gaz sont alors renvoyés dans la colonne où ils échangent, à contre-courant, l'azote 15 avec la phase liquide suivant la réaction (I). Pour être en équilibre avec cette phase, les gaz renvoyés doivent contenir 0,83 mole de NO pour 0,17 mole de NO_2. La formation des molécules gazeuses N_2O_3 et N_2O_4 à partir de NO et NO_2, suivant les équilibres $NO_2 + NO = N_2O_3$ et $2\,NO_2 = N_2O_4$, est assurée pratiquement immédiatement dès l'entrée des gaz dans le bas de la colonne d'échange ([3]).

Dans le cas présent, le gaz renvoyé en bas de colonne est constitué uniquement de monoxyde NO, tout le dioxyde ayant été réduit par l'anhydride sulfureux dans le réacteur de reflux. L'étude des profils de concentration montre que, dans nos conditions expérimentales (colonne de 1 cm de diamètre, débit d'acides liquides de 1 cm^3/mn), une hauteur d'environ 1 m à partir de la base, est nécessaire afin de retrouver l'équilibre. Tout ce volume de colonne est donc le siège d'absorption de monoxyde d'azote par la solution acide, ainsi que de réactions d'oxydo-réduction visant au retour de l'équilibre. L'expérience montre alors (*fig.*) que ce fonctionnement à réduction totale entraîne une amélioration très importante de l'enrichissement global, qui est multiplié par trois.

Les raisons d'une telle amélioration du facteur d'enrichissement semblent avoir plusieurs causes. Tout d'abord, en bas de colonne, l'équilibre prépondérant doit être celui de l'échange N_2O_4-NO qui possède un coefficient α de séparation de l'ordre de 1,070 à — 10°C. Ensuite, la présence de réactions chimiques, à côté de l'échange isotopique, améliore les conditions de cet échange par suite d'un meilleur contact physique des diverses espèces. Enfin, il faut noter une diminution du débit liquide en bas de colonne, ce qui entraîne, aussi, une amélioration de l'enrichissement ([4]).

En résumé, l'échange isotopique d'azote 15 entre solutions nitriques et vapeurs nitreuses est cinétiquement lié à la composition des phases en présence, la teneur en monoxyde d'azote du gaz entrant dans la colonne constituant un paramètre très important. Ce fait est à rapprocher d'essais identiques portant sur le système HNO_3-NO et qui conduisent à des résultats analogues ([5]).



Profils d'enrichissement le long d'une colonne d'échange isotopique :
C_3^0 colonne de 3 m de hauteur fonctionnant à l'équilibre chimique;
C_3 colonne de 3 m fonctionnant à réduction totale;
C_2 colonne de 2 m fonctionnant à réduction totale.

(*) Séance du 7 juillet 1975.

([1]) E. V. Monse, W. Spindel, L. N. Kauder et T. I. Taylor, *J. Chem. Phys.*, 32, n° 5, 1960, p. 1557.
([2]) M. Jeevanandam et T. I. Taylor, Rapport C. U. 755-4, p. 4, U. S. Atomic Energy Commission.
([3]) A. W. Shaw et A. J. Vosper, *J. Chem. Soc.*, (A), 1970, p. 2193.
([4]) K. Cohen, *The Theory of Isotope Separation*, Mc Graw Hill, Book Company, Inc., New York, 1951.
([5]) J. Mahenc, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 5449.

Institut du Génie chimique,
Chemin de la Loge, Empalot,
31078 *Toulouse Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Caractérisation d'un séléniure de niobium de composition* $NbSe_{4,5}$ (Nb_4Se_{18}). Note (*) de Mme **Louisette Guemas**, MM. **Alain Meerschaut** et **Pierre Palvadeau**, transmise par M. Georges Champetier.

Le séléniure $NbSe_{4,5}$ est préparé entre 500 et 600°C par synthèse directe à partir des éléments en tubes scellés de silice. L'obtention de monocristaux a permis de caractériser une maille triclinique de paramètres : a = 8,316 (7) Å, b = 8,329 (8) Å, c = 13,31 (1) Å, α = 119,79 (7)°, β = 125,38 (6)°, γ = 93,11 (7°). Il y a un motif Nb_4Se_{18} dans cette maille.

K. Selte et A. Kjekshus [(1), (2)] ont signalé trois phases niobium-sélénium, auxquelles ils attribuent une composition approximative $NbSe_4$. Les deux premières, notées $NbSe_4$ α et β, présentent une symétrie tétragonale et seraient à rapprocher de $NbTe_4$. La troisième, appelée $NbSe_4$ γ, est simplement identifiée par son spectre Debye-Scherrer.

Dans le cadre d'une étude générale de binaires niobium-sélénium riches en sélénium, étude qui nous a déjà permis de caractériser le composé $NbSe_3$ (3), nous avons isolé une phase dont le spectre X est identique à celui donné par K. Selte et A. Kjekshus pour $NbSe_4$ γ. La préparation se fait par synthèse directe à partir des éléments chauffés sous vide en tubes scellés de silice entre 500 et 600°C pendant quinze jours. Pour des mélanges initiaux de composition 1 Nb+4 Se la phase est obtenue soit aux côtés de $NbSe_3$ au voisinage de 600°C, soit aux côtés de $NbSe_2$ pour les températures les plus basses mises en œuvre. Par contre lorsque le rapport Se/Nb est supérieur à 4,50 elle est seule présente aux côtés de sélénium en excès dont il est aisé de se débarrasser par sublimation sous vide à 350°C.

Les résultats des dosages chimiques, ou ceux fournis par l'analyse de cristaux à la microsonde de Castaing, sont en bon accord avec les valeurs que l'on peut déduire d'une formulation $NbSe_{4,50}$:

	Nb	Se	Rapport Se/Nb
% théorique ($NbSe_{4,50}$)	20,72	79,27	4,50
% expérimental chimique	20,51	79,48	4,56
% sonde	21	79	4,42

Nous avons ainsi réalisé de nombreuses analyses sur divers échantillons avec toujours des rapports Se/Nb compris entre les limites 4,40 et 4,60. Nous avons recherché l'existence éventuelle d'une plage de non stœchiométrie au voisinage de la composition $NbSe_{4,50}$ (mesures de densités notamment). Les études effectuées ne nous permettent pas d'apporter une réponse définitive sinon qu'un tel domaine serait très étroit : pour des rapports Se/Nb inférieurs à 4,30 les densités prennent des valeurs plus élevées en raison de la présence de $NbSe_2$ (d_{exp} = 6,33) pour des systèmes préparés à 500°C, au-delà de rapports Se/Nb > 4,60 les densités diminuent en relation avec la présence de sélénium (d_{exp} = 4,80).

L'obtention de monocristaux en forme d'aiguilles a permis la détermination des paramètres de la maille. L'examen des clichés de Laue pour différentes orientations du cristal

nous indique une symétrie triclinique (groupe spatial P1 ou P $\bar{1}$). L'affinement des paramètres cristallins par une méthode de moindres carrés conduit aux valeurs :

$$a = 8{,}316\,(7)\ \text{Å}, \qquad \alpha = 119{,}79\,(7)°,$$

$$b = 8{,}329\,(8)\ \text{Å}, \qquad \beta = 125{,}38\,(6)°,$$

$$c = 13{,}31\ \ (1)\ \text{Å}, \qquad \gamma = 93{,}11\,(7)°,$$

$$V = 571{,}11\ \text{Å}^3.$$

Le tableau donne le spectre de poudre avec l'indexation des différentes distances interréticulaires.

TABLEAU

I	d_{mes}	$h\ k\ l$	d_{calc}
ttf.	8,229	$0\ \bar{1}\ 1$	8,219
TF.	6,325	$0\ 1\ 0$	6,329
F.	6,005	$\bar{1}\ 1\ 0$	6,017
F.	5,945	$1\ 0\ 0$	5,936
ttf.	5,039	$\bar{1}\ 1\ 1$	5,091
ttf.	4,969	$\bar{1}\ \bar{1}\ 1$	4,977
tf.	4,072	$0\ \bar{2}\ 2$	4,109
ttf.	3,738	$1\ 0\ 1$	3,738
f.	3,473	$0\ \bar{2}\ 3$	3,473
tf	3,278	$1\ \bar{2}\ 2$	3,275
m.	3,167	$0\ 2\ 0$	3,164
f.	3,110	$\bar{1}\ \bar{2}\ 4$	3,137
f.	3,013	$\bar{2}\ 2\ 0$	3,008
tf.	2,964	$2\ 0\ 0$	2,968
f.	2,805	$\bar{2}\ \bar{2}\ 3$	2,793
f.	2,771	$\bar{3}\ 0\ 3$	2,767
f.	2,754 9	$0\ 0\ 3$	2,729
m.	2,738 5	$0\ \bar{3}\ 3$	2,739 7
		$2\ \bar{1}\ 1$	2,732 7
m.	2,560 1	$\bar{3}\ 1\ 3$	2,557 5
f.	2,511 5	$\bar{3}\ \bar{1}\ 3$	2,517 3
m.	2,484 7	$0\ \bar{3}\ 4$	2,489 2
tf.	2,468 2	$0\ 2\ 1$	2,468 2
m.	2,389 0	$\bar{1}\ 3\ 0$	2,384 4
m.	2,359 5	$\bar{3}\ 2\ 1$	2,359 3
		$1\ 2\ 0$	2,359 2
f.	2,326 6	$2\ 0\ 1$	2,323 7
		$\bar{3}\ 0\ 1$	2,328 4
m.	2,292 5	$2\ 1\ 0$	2,294 5
f.	2,282 7	$\bar{2}\ 1\ 4$	2,278 0
f.	2,241 2	$\bar{3}\ \bar{2}\ 5$	2,236 1
m.	2,229 9	$\bar{2}\ \bar{3}\ 4$	2,230 4
		$\bar{2}\ \bar{3}\ 5$	2,228 0
		$\bar{3}\ 2\ 0$	2,230 9
m.	2,216 8	$\bar{3}\ 1\ 0$	2,218 5
		$\bar{3}\ \bar{2}\ 4$	2,218 1

I	d_{mes}	$h\ k\ l$	d_{calc}
tf.	2,196 1	$2\ \bar{3}\ 2$	2,194 4
tf.	2,146 2	$0\ \bar{2}\ 5$	2,140 9
f.	2,108 1	$\bar{3}\ 2\ 3$	2,107 7
		$0\ 3\ 0$	2,109 7
ttf.	2,082 6	$\bar{2}\ \bar{3}\ 3$	2,085 6
ttf.	2,069 0	$0\ \bar{4}\ 3$	2,069 4
ttf.	2,001 8	$\bar{3}\ 3\ 0$	2,005 7
tf.	1,989 3	$\bar{1}\ 0\ 5$	1,990 9
tf.	1,938 2	$0\ \bar{1}\ 5$	1,933 9
mf.	1,916 0	$1\ 2\ 1$	1,915 7
		$\bar{1}\ 2\ 3$	1,917 0
f.	1,900 0	$1\ \bar{1}\ 4$	1,900 0
f.	1,862 5	$\bar{2}\ \bar{3}\ 2$	1,863 1
tf.	1,827 5	$\bar{2}\ 0\ 6$	1,828 7
m.	1,808 9	$0\ \bar{3}\ 6$	1,808 7
m.	1,803 9	$\bar{2}\ 4\ 0$	1,804 3
		$\bar{4}\ \bar{2}\ 5$	1,803 5
m.	1,780 0	$\bar{2}\ 2\ 4$	1,780 4
		$2\ 2\ 0$	1,778 3
f.	1,758 5	$\bar{1}\ 4\ 0$	1,754 3
f.	1,743 0	$1\ 3\ 0$	1,740 3
		$\bar{2}\ \bar{4}\ 4$	1,746 3
f.	1,695 1	$\bar{4}\ 2\ 0$	1,694 9
tf.	1,673 7	$3\ 0\ 1$	1,676 9
		$3\ 1\ 0$	1,672 5
ttf	1,644 7	$\bar{4}\ 3\ 0$	1,643 9
		$0\ \bar{5}\ 5$	1,643 8
ttf.	1,635 3	$\bar{4}\ 1\ 0$	1,630 7
		$2\ \bar{2}\ 4$	1,633 7
ttf.	1,620 8	$0\ 2\ 3$	1,620 6
tf	1,508 8	$\bar{2}\ 2\ 5$	1,507 5
tf.	1,495 1	$1\ 3\ 1$	1,494 3

La densité mesurée sur cristal analysé $NbSe_{4,60}$, implique la présence d'un motif Nb_4Se_{18} par maille ($d_{calc} = 5,30$ pour une composition $NbSe_{4,60}$).

La détermination structurale est en cours, en même temps que l'étude des autres formes $NbSe_4$ et $NbTe_4$.

(*) Séance du 23 juin 1975.

(1) K. Selte et A. Kjekshus, *Acta Chem. Scand.*, 19, (4), 1965, p. 1022.
(2) K. Selte, E. Bjerkelund et A. Kjekshus, *J. Less. Common. Metals*, 11 (4), 1966, p. 14-30.
(3) A. Meerschaut et J. Rouxel, *J. Less. Common. Metals*, (39), 1975, p. 197-203.

Laboratoire de Chimie minérale A,
E. R. A. n° 472 — *U. E. R. de Chimie,*
B. P. n° 1044, 44037 *Nantes Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Équilibre et non-stœchiométrie des sulfures de zirconium en fonction de la pression partielle de soufre à haute température.* Note (*) de MM. **Jean Rasneur** et **Fernand Marion,** présentée par M. Georges Champetier.

Les variations isothermes de la composition chimique des sulfures de zirconium en fonction de la pression partielle de soufre (10^{-7} atm < Ps_2 < 10^{-1} atm) permettent de définir entre 1 000 et 1 200°C l'équilibre entre $ZrS_{1,95}$ (phase β) et une phase γ non stœchiométrique entre S/Zr = 1,8 et S/Zr = 1.

Le système Zr-S a été étudié jusqu'à présent par analyse radiocristallographique de phases trempées obtenues par réaction à l'état solide en tubes scellés [(1) à (6)] et n'a fait l'objet d'aucune détermination thermodynamique définissant à haute température les domaines d'existence des différentes phases en fonction de la pression partielle de soufre d'équilibre.

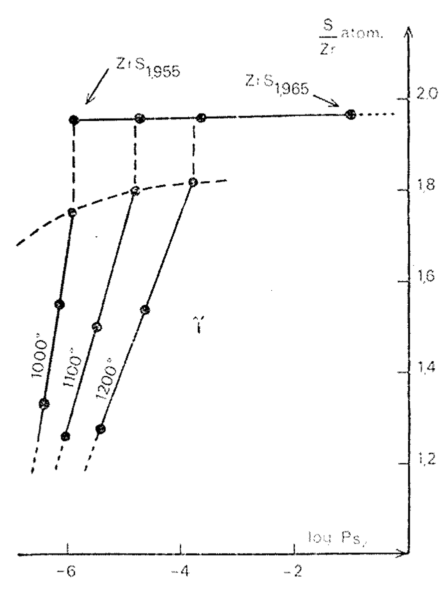


Fig. 1. — Variations isothermes de la composition chimique des sulfures de zirconium en fonction de la pression de soufre entre 1 000 et 1 200°C.

En laissant de côté ZrS_3 (phase α), non accessible dans nos expériences, le sulfure ZrS_2 (phase β), se présente comme une phase très légèrement non stoechiométrique [(3) à (6)] avec un domaine d'existence variant entre $ZrS_{1,94}$ à $ZrS_{1,99}$ (6); les variations de compositions chimiques sont provoquées par des lacunes en soufre. Par contre les résultats sur les sulfures inférieurs ne sont pas concordants. Si certains auteurs [(1), (2)] décrivent les sulfures Zr_3S_5 et Zr_2S_3, d'autres plus récemment admettent l'existence d'une seule phase non stoechiométrique que nous appelerons phase γ, stable dans un large domaine de composition chimique compris entre $ZrS_{1,2}$ et $ZrS_{1,5}$ (3), $ZrS_{0,9}$ et $ZrS_{1,5}$ (4) ou $ZrS_{0,9}$ et $ZrS_{1,6}$ (5). Ces différents résultats s'expliquent facilement par l'extrême oxydabilité des sulfures de zirconium et en particulier celle des sulfures inférieurs, en oxysulfure — ZrOS — puis en oxyde ZrO_2.

Dans notre étude de la variation isotherme de la composition chimique en fonction de la pression partielle de soufre, nous avons dû modifier le mode opératoire précédemment mis au point pour des sulfures moins facilement oxydables [(7), (8)]. Si le générateur

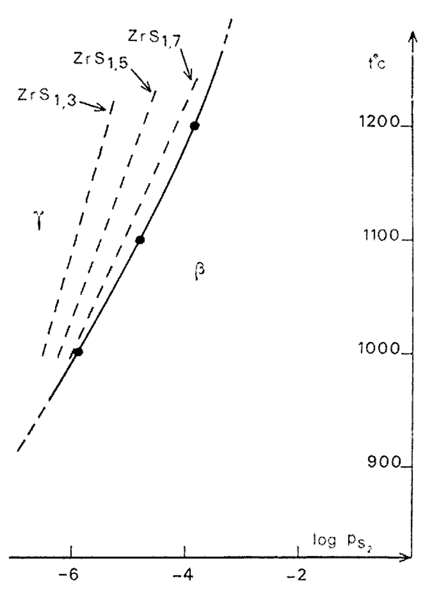


Fig. 2. — Équilibre entre les phases β et γ et courbes d'isocomposition de la phase γ dans le plan log Ps_2-t°C.

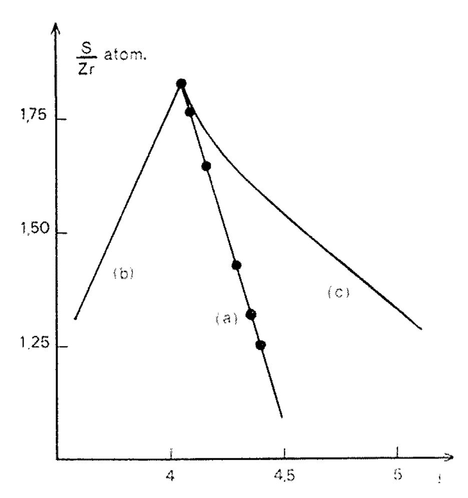


Fig. 3. — Variations de la densité de la phase γ en fonction de la composition chimique. (*a*) courbe expérimentale; (*b*) courbe calculée dans l'hypothèse de lacunes en soufre; (*c*) courbe calculée dans l'hypothèse de zirconium interstitiel.

de pressions partielles de soufre reste le même (réaction de vapeur d'eau de pression partielle déterminée sur du sulfure d'aluminium solide à froid), il a été nécessaire de purifier les gaz des dernières traces de vapeur d'eau et d'oxygène au niveau du tube laboratoire

porté à haute température. Après de nombreux essais, nous avons mis au point un système de purification efficace ne modifiant pas la pression partielle de soufre. L'enceinte laboratoire consiste en deux tubes d'alumine coaxiaux, chauffés par deux fours en série et séparés par un espace froid. Le tube intérieur contient du sulfure d'aluminium solide porté à 1 100°C par le premier four (purification du gaz vecteur) tandis que le sulfure de zirconium porté entre 800 et 1 200°C par le second four est protégé des traces d'oxygène dues à la perméabilité des réfractaires à haute température en envoyant dans l'espace annulaire un mélange d'hydrogène et de sulfure de carbone.

Nous avons vérifié au moyen d'une sonde à sulfure de manganèse (7) que la pression de soufre au niveau de l'échantillon n'était pas perturbée par la présence du sulfure d'aluminium à haute température.

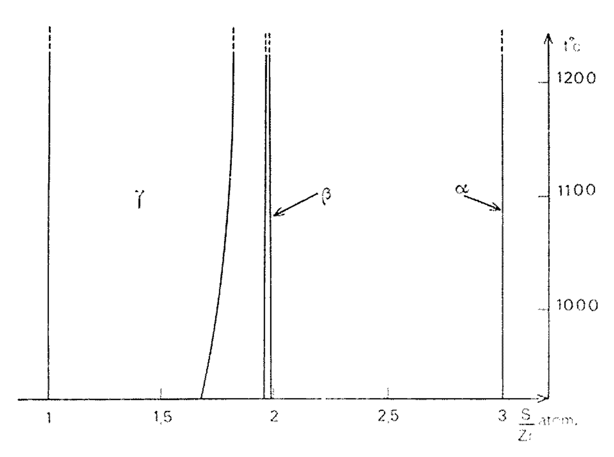


Fig. 4. — Diagramme Zr - S.

Le sulfure de zirconium, préparé par sulfuration de zirconium métal placé dans une nacelle d'alumine, est trempé dans la même atmosphère, puis pesé; la non-stœchiométrie est déterminée à partir de deux références, le Zr métal et l'oxyde ZrO_2 obtenu après grillage du sulfure. L'absence de toute phase oxydée est vérifiée par rayons X.

Le domaine de pressions de soufre réalisable par ce dispositif va de 10^{-7} à 10^{-1} atm (H_2S pur). La phase ZrS_2 (phase β), hexagonale avec $a = 3{,}66$ Å et $c = 5{,}83$ Å, présente une faible variation de composition chimique en fonction de la pression partielle de soufre (*fig.* 1). La limite inférieure de composition entre 1 000 et 1 200°C est $ZrS_{1,955}$, résultat voisin de celui obtenu par Jeannin à 800°C en tube scellé ($ZrS_{1,94}$) (6). La limite supérieure de composition n'est pas obtenue car elle nécessite des pressions de soufre trop élevées.

Dans l'échelle des pressions de soufre décroissante, ZrS_2 se réduit en une phase γ cubique à large domaine de non stœchiométrie de paramètre pratiquement constant égal à 10,25 Å. L'équilibre $\beta \rightleftarrows \gamma$ correspond à la relation

$$\log_{10} P_{S_2} = -\frac{18\,700}{T} + 8{,}8.$$

L'enthalpie et l'entropie de la réaction ramenée à 1 mole de soufre (S_2) sont

$$\Delta H^\circ = +\,86\,000 \text{ cal}, \qquad \Delta S^\circ = +\,40{,}5 \text{ u.e.}$$

La composition de cette phase inférieure varie entre 1 000 et 1 200°C de $ZrS_{1,80}$ à $ZrS_{1,25}$ pour les pressions de soufre que nous pouvons réaliser (*fig.* 1) (à 1 100°C $ZrS_{1,80}$ pour $P_{S_2} = 10^{-4,8}$ atm et $ZrS_{1,25}$ pour $P_{S_2} = 10^{-6}$ atm). Les limites supérieures de composition sont fonction de la température ($ZrS_{1,82}$ à 1 200°C, $ZrS_{1,80}$ à 1 100° C et $ZrS_{1,75}$ à 1 000°C). Les limites inférieures de la phase γ non atteintes dans nos expériences, doivent être voisines de ZrS, valeur moyenne des résultats obtenus en tubes scellés [([3]), ([4]), ([5])].

Les domaines de stabilité des phases β et γ et les courbes d'isocomposition de la phase γ sont représentés dans le plan $t_c^0 - P_{S_2}$ (*fig.* 2).

La mesure des densités de cette phase inférieure non-stœchiométrique en fonction de la composition chimique (*fig.* 3) montre que les défauts de structure portent à la fois sur le soufre et le zirconium : la courbe de variation de densités est comprise entre celles calculées pour des défauts lacunaires en soufre et celles calculées pour du zirconium interstitiel.

Le diagramme Zr-S comporte donc entre 1 000 et 1 200°C, trois sulfures ZrS_3 (phase α), ZrS_2 (phase β) et cette phase γ à large domaine de non-stœchiométrie (*fig.* 4).

(*) Séance du 7 juillet 1975.

([1]) M. Picon, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 53, 1933, p. 1269.
([2]) M. Picon, *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 2003, et 197, 1933, p. 151.
([3]) E. F. Strotzer, W. Biltz et K. Meisel, *Z. Anorg. Chem.*, 242, 1939, p. 249.
([4]) H. Von Hahn, B. Harder, U. Mutschke, P. Ness, *Z. Anorg. Chem.*, 292, 1957, p. 82.
([5]) F. K. Mactaggart et A. D. Wadsley, *Aust. J. Chim.*, 1958, p. 445.
([6]) A. Gleizes, Y. Jeannin, N. Maire, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 1317.
([7]) J. P. Delmaire, H. Le Brusq, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 879.
([8]) J. P. Delmaire, *Thèse*, Amiens 1972; H. Le Brusq, *Thèse*, Amiens 1972.

Laboratoire des Matériaux semi-conducteurs,
U.E.R. Sciences exactes et naturelles,
33, *rue Saint-Leu,*
80000 *Amiens.*

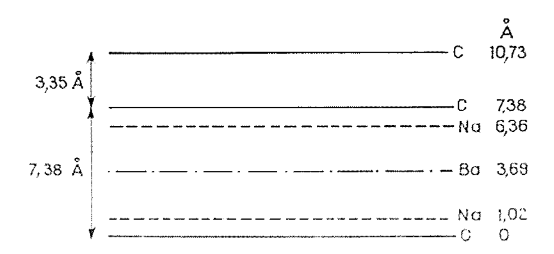
CHIMIE MINÉRALE. — *Nouveaux composés d'insertion graphite-sodium-baryum.* Note (*) de MM. **Denis Billaud** et **Albert Hérold** présentée par M. Georges Champetier.

Le graphite réagit avec des alliages sodium-baryum de composition convenable en donnant des produits d'insertion ternaires inédits. Les plus riches en métal, de couleur bleue dans lesquels le rapport atomique C/Na + Ba est compris entre 7 et 8 sont du deuxième stade.

La distance interplanaire de 7,38 Å et l'intensité des réflexions 0 0 *l* s'accordent avec l'existence de couches métalliques triples formées d'un feuillet central de baryum encadré de deux feuillets de sodium.

Le sous-réseau métallique est hexagonal et parallèle à celui du graphite, avec un paramètre $a = 6,36$ Å.

L'action d'alliages sodium-baryum de composition convenable sur le graphite conduit à des composés bleus, présentant une grande stabilité à l'air : préparés à partir de pyrographite, ils peuvent demeurer plusieurs semaines à l'air sans altération apparente. L'analyse par gravimétrie et par acidimétrie donne un rapport atomique C/Na + Ba voisin de 7,5 alors que le rapport Na/Ba généralement voisin de 2 peut fluctuer largement (entre 1,6 et 5).



L'étude aux rayons X des raies 0 0 *l* montre qu'il s'agit d'un composé de deuxième stade dont la distance interplanaire est égale à 7,38 Å.

Ces résultats sont en accord avec l'étude dilatométrique. Cette distance interplanaire nettement plus élevée que celle des composés BaC_6 (1) et graphite-sodium (2) et l'intensité des réflexions 0 0 *l* s'accordent bien avec l'existence de couches métalliques triples formées d'un feuillet central de baryum encadré de deux feuillets de sodium. Le calcul des facteurs de structure montre que la meilleure disposition correspond à celle qui est représentée sur la figure.

L'étude aux rayons X de la strate équatoriale de produits obtenus à partir de paillettes monocristallines de graphite de Norvège (3) et la diffraction électronique de poudres concordent parfaitement : les réflexions *h k* O du sous-réseau inséré sont celles d'une maille hexagonale de paramètre *a* égal à 6,36 Å; les facteurs de multiplicité et les décalages angulaires permettent un indiçage précis. Ceux-ci montrent que le sous-réseau graphitique et le sous-réseau métallique sont parallèles. Les réflexions de type *h k* O sont éteintes, seules subsistent les réflexions *h* 0 0 et *h h* O. Une étude plus poussée de ces composés par la méthode du cristal tournant sera toutefois nécessaire pour préciser le groupe d'espace.

Ces composés graphite-sodium-baryum d'un type inédit dans le cas des métaux présentent des analogies avec certains composés graphite-halogénures métalliques [par exemple ceux des chlorures ferrique et chromique ([4])] et graphite-alcalin hydrogène ([5]) formés eux aussi d'un sous-réseau à couches insérées triples.

Nous nous proposons d'étendre cette étude à d'autres alliages sodium-alcalino-terreux

(*) Séance du 7 juillet 1975.

([1]) D. Guérard et A. Hérold, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 455.

([2]) Asher, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 10, 1959, p. 238-49 ; A. Metrot, *Thèse*, Nancy, C. N. R. S, A. O. 2772, 1969.

([3]) D. Guérard, M. Lelaurain et A. Aubry (à paraître au *Bull. Soc. franç. Minér. Cristal*).

([4]) R. Gross, *Thèse Docteur Ingénieur*, Nancy, 1962; R. Vangelisti, G. Furdin, B. Carton et A. Hérold *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 869.

([5]) P. Lagrange, A. Métrot et A. Hérold, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 701.

Laboratoire de Chimie du Solide
associé au C. N. R. S. n° 158,
Service de Chimie minérale appliquée,
Case Officielle n° 140,
54037 *Nancy Cedex*.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur quelques silico-apatites riches en azote* $(Ln, M)_{10}Si_6(O, N)_{26}$ *avec* $M = Ti^{IV}, Ge^{IV}, V^V$. Note (*) de MM. **Jean Guyader, Roger Marchand, Jean Gaudé** et **Jean Lang**, présentée par M. Georges Champetier.

Préparation de nouvelles apatites riches en azote, caractérisées par leur densité et leurs paramètres de maille. Les lanthanides La, Nd, Sm et Gd y sont substitués par des éléments dans un état d'oxydation élevé : Ge, Ti ou V.

Les composés $Ln_{10-x}M_xSi_6N_{2+x}O_{24-x}$ sont des apatites pour $x = 2$ si M est le germanium ou le titane. Avec le lanthane la composition limite correspond à $x \sim 1$.

On n'obtient d'apatites $Ln_{10-x}V_xSi_6N_{2+2x}O_{24-2x}$ dans le cas du vanadium que pour $x < 2$. La limite d'existence de la structure apatite déterminée pour la combinaison contenant du samarium correspond sensiblement à la formule $Sm_{8,35}V_{1,65}Si_6O_{20,7}N_{5,3}$.

Dans une Note précédente [1], nous avons décrit la préparation de l'oxynitrure $Sm_{10}Si_6N_2O_{24}$, premier terme d'une série d'apatites azotées de formule générale $(Ln, M^{III})_{10}Si_6N_2O_{24}$ dont nous avons par ailleurs commencé l'étude [2]. L'étude structurale de $Sm_{10}Si_6N_2O_{24}$ [3] a montré que les atomes d'azote interviennent dans l'environnement tétraédrique des silicium et cette distribution nous a amenés à envisager la synthèse de nouvelles silico-apatites plus riches en azote [4]. Cette augmentation de la charge anionique permet d'associer à des lanthanides, dans le réseau des cations, des éléments présentant un état d'oxydation élevé. La présente Note donne nos premiers résultats relatifs à des éléments IV et V; nous avons choisi, d'une part, le germanium et le titane, d'autre part, le vanadium. Ils ont été utilisés avec les lanthanides suivants : La, Nd, Sm, Gd, Yb et Y. Seuls les quatre premiers éléments donnent des apatites dont la formule générale s'écrit $Ln_{10-x}M_xSi_6(O, N)_{26}$.

Nos premiers travaux sur les silico-apatites azotées [2] ont montré que la substitution du chrome au lanthanide conduisait à une solution solide dont la limite correspondait à l'introduction de deux atomes environ de l'élément de transition. Ces résultats se retrouvent ici et cela explique que nous ayons d'abord travaillé systématiquement avec des mélanges initiaux correspondant à une valeur de x égale à 2.

Les préparations ont été conduites de la façon habituelle par chauffage à 1 250°C pendant 24 à 48 h sous azote, en tubes de nickel scellés, de mélanges appropriés des divers oxydes métalliques et de nitrure de silicium.

Il est essentiel, pour connaître la composition exacte de l'apatite formée, de coupler une détermination de la densité du produit avec l'analyse aux rayons X effectuée à l'aide d'une chambre Guinier de Wolff ($K_{\alpha_1}Cu$); en effet, on constate parfois des écarts importants entre densités calculée et mesurée pour des produits radiocristallographiquement purs. De plus, une vérification de la teneur en azote a été, dans quelques cas, réalisée par thermogravimétrie sous oxygène.

Nos résultats sont regroupés dans le tableau qui donne, outre les caractéristiques des produits obtenus, la valeur du rapport M/Ln utilisé dans le mélange réactionnel.

Avec le germanium et le titane, l'excellent accord entre densités calculées et mesurées indique que l'apatite $Ln_{10-x}M^{IV}_xSi_6O_{24-x}N_{2+x}$ existe jusqu'à $x = 2$. L'augmentation de masse observée par thermogravimétrie sous oxygène de $Gd_8Ti_2Si_6O_{22}N_4$, par exemple, confirme la teneur en azote donc l'état d'oxydation du métal de transition. Le mixte

TABLEAU

$(Ln, M)_{10} Si_6 (O, N)_{26}$		M/Ln	a (Å)	c (Å)	V (Å³)	$d_{calc.}$	$d_{obs.}$
M = Ge	La	2/8	9,724 (3)	7,197 (2)	589	5,17	5,19
	Nd	2/8	9,554 (4)	7,026 (3)	555	5,61	5,53
	Sm	2/8	9,492 (2)	6,951 (2)	542	5,90	5,80
	Gd	2/8	9,434 (4)	6,872 (3)	530	6,20	6,11
M = Ti	La	1/9	9,722 (2)	7,193 (2)	589	5,32	5,33
	La	1,5/8,5	»	»	»	5,19	5,27
	La	2/8	»	»	»	5,06	5,17
	Nd	2/8	9,565 (4)	7,027 (3)	557	5,45	5,45
	Sm	2/8	9,506 (3)	6,944 (2)	543	5,74	5,72
	Gd	2/8	9,439 (3)	6,874 (3)	530	6,05	5,97
M = V	La	2/8	9,688 (3)	7,223 (2)	587	5,05	5,37
	Nd	2/8	9,563 (4)	7,080 (3)	561	5,41	5,48
	Sm	1,35/8,65	9,474 (5)	6,973 (3)	542	5,97	5,96
	Sm	1,5/8,5	»	»	»	5,91	5,95
	Sm	2/8	»	»	»	5,75	5,86
	Gd	2/8	9,430 (3)	6,903 (2)	532	6,03	6,20

Les écarts-types sont donnés entre parenthèses.

final, obtenu avec une prise d'essai de 872,8 mg correspond, pour un remplacement quantitatif de l'azote par l'oxygène à $\Delta m = 18,1$ mg; nous avons trouvé $\Delta m = 18,2$ mg.

Si Ln = La, la valeur incorrecte de la densité expérimentale montre que la solution solide est limitée à une valeur de x inférieure à 2. En augmentant, dans le cas du titane par exemple, la proportion de lanthanide dans le mélange initial, on observe les paramètres de maille de l'apatite limite et une variation de la densité des produits améliorant l'accord avec les valeurs calculées. Les données rassemblées dans le tableau montrent que la solution solide apatite existe jusqu'à $x \sim 1$ soit sensiblement $La_9TiSi_6O_{23}N_3$.

Pour un substituant donné, la variation de x avec la nature du lanthanide peut donc être importante.

Avec le vanadium on voit que toutes les apatites $Ln_{10-x}V_xSi_6O_{24-2x}N_{2+2x}$ ont une limite d'existence correspondant à $x < 2$. Cette limite a été précisée dans le cas du samarium; elle se situe aux environs de $x = 1,35$ soit $Sm_{8,65}V_{1,35}Si_6O_{21,3}N_{4,7}$.

Outre l'extension aux divers autres lanthanides des résultats précédents, nous avons aussi entrepris une série d'expériences avec Mn^{IV}. Il semble, d'après des résultats d'analyse thermogravimétrique sous oxygène, qu'on puisse stabiliser dans l'apatite, au moins partiellement, l'état d'oxydation 4 du manganèse.

(*) Séance du 21 juillet 1975.

(1) J. Gaude, J. Guyader et J. Lang, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 883.

(2) C. Hamon, R. Marchand, M. Maunaye. J. Gaude et J. Guyader, *Rev. Chim. Minér.* (sous presse).

(3) J. Gaude, P. L'Haridon, C. Hamon, R. Marchand et Y. Laurent, *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristall.* (sous presse).

(4) J. Lang, R. Marchand, C. Hamon, P. L'Haridon et J. Guyader, *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristall.* (sous presse).

Laboratoire de Chimie minérale C,
U. E. R. « Structure et Propriétés de la Matière »,
avenue du Général-Leclerc,
35031 *Rennes Cedex.*

CHIMIE DE COORDINATION. — *Sur la réduction des acides 12 molybdogermaniques en milieu peu acide.* Note (*) de M. **Michel Biquard**, présentée par M. Paul Laffitte.

Les réductions électrolytiques des acides 12 molybdogermaniques α_{IV} (dérivé à $n = 4\,e$ ajoutés par mole) et β_{IV} conduisent, en milieu peu acide ou neutre, aux composés α_{VI} et β_{VI}.

La réaction électrolytique de l'acide 12 molybdogermanique (Ge 12 Mo), en milieu acide, conduit à des dérivés α_{II} et α_{IV} renfermant deux et quatre atomes de molybdène pentavalent. Ce dernier peut se transformer en son isomère β_{IV}, qui peut être également obtenu directement ([1]).

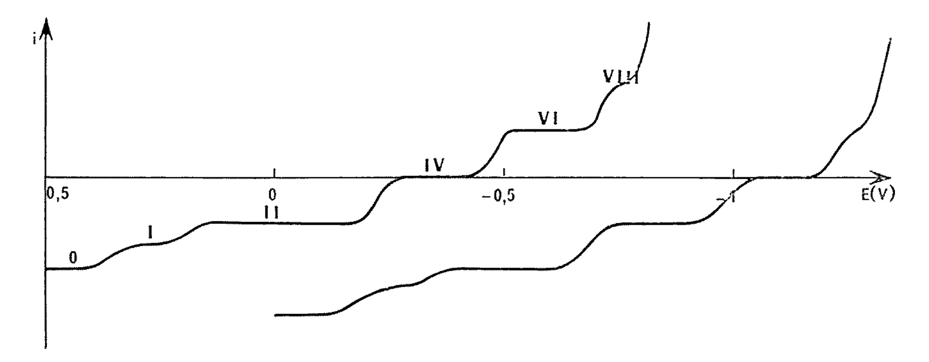


Fig. 1. — Polarogrammes sur électrodes de platine tournante, pH = 6,9. (*b*) est décalé de 0,5 V.

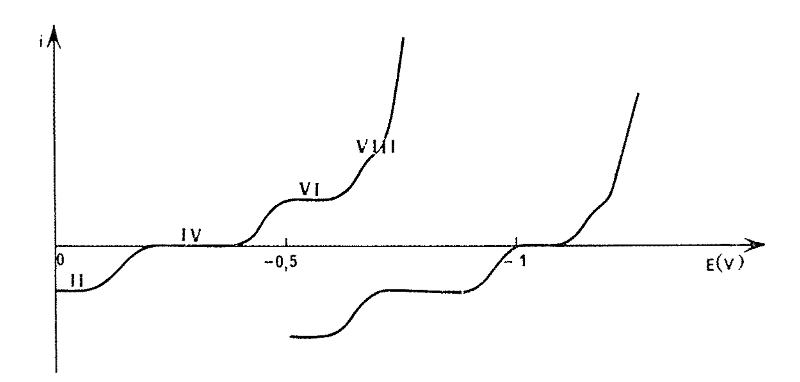


Fig. 2. — Polarogrammes sur électrode de mercure, pH 6,9. (*b*) est décalé de 0,5 V.

1. Obtention du composé β_{VI}. — Le composé β_{IV} obtenu, soit par isomération de α_{IV}, soit par synthèse directe, est stable dans une zone de pH étendue (0-14) de telle sorte que l'on peut envisager une réduction ultérieure dans différents tampons.

Le polarogramme de β_{IV}, effectué sur électrode de platine tournante, en milieu HCl 0,5 M, présente deux vagues anodiques, égales chacune à 2 F, dont les $E_{1/2}$ sont respectivement

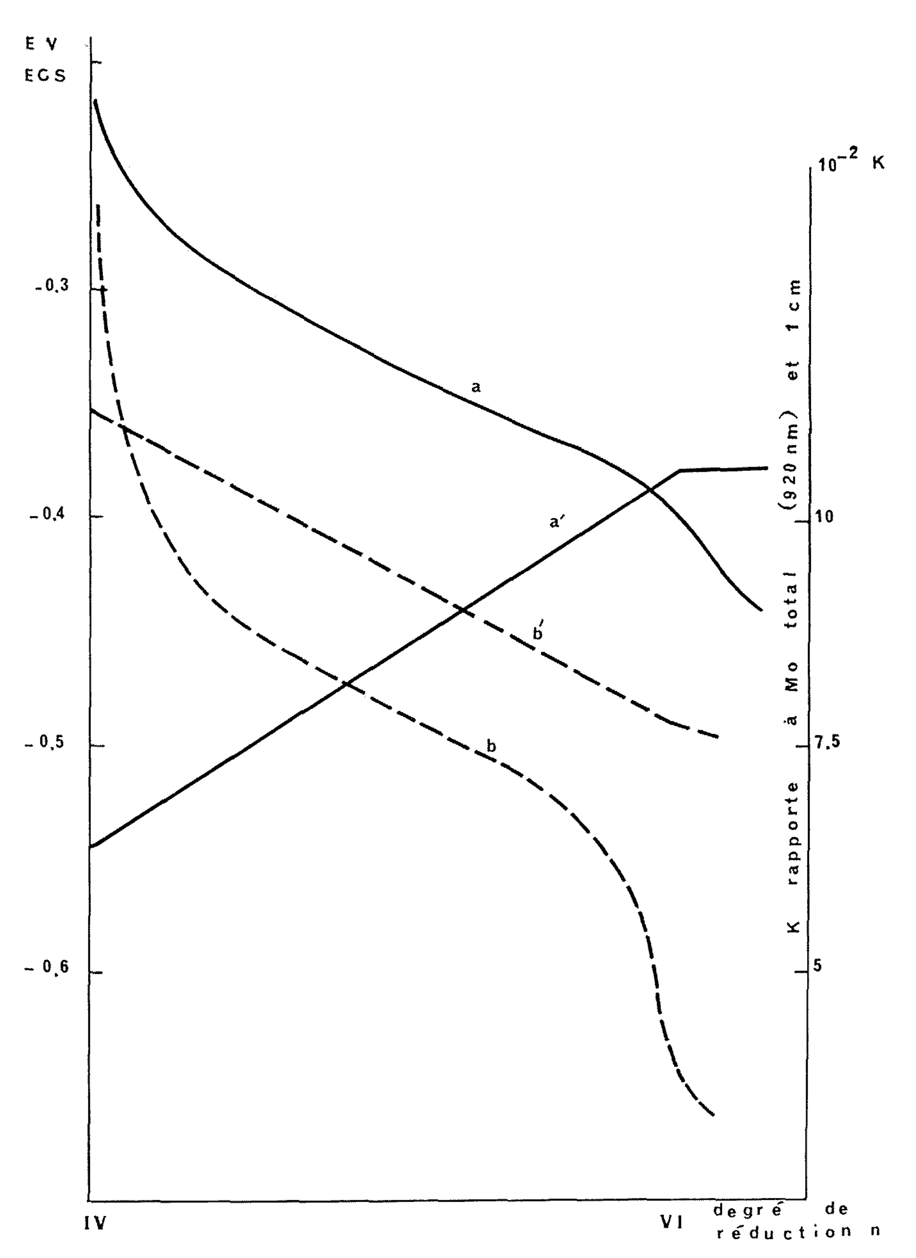


Fig. 3

(a) Courbe potentiel redox : réduction $\alpha_{IV} \to \alpha_{VI}$ (pH 5,3).

(b) Courbe potentiel redox : réduction $\beta_{IV} \to \beta_{VI}$ (pH 6,9).

(a') Coefficient d'absorption $\alpha_{IV} \to \alpha_{VI}$.

(b') Coefficient d'absorption $\beta_{IV} \to \beta_{VI}$.

+0,50 et +0,40 V/E. C. S. La troisième vague, égale aussi à 2 F mais cathodique, a un $E_{1/2}$ égal à +0,00 V.

La première vague se dédouble en deux autres de 1 F, dès pH 3, de telle sorte que si nous effectuons les polarogrammes vers pH 6,9, cinq vagues apparaissent (*fig.* 1 *a*). Les trois premières, anodiques, correspondent aux vagues d'oxydation I → 0, II → I, IV → II et les $E_{1/2}$ sont respectivement égaux à +0,34, +0,22 et −0,22 V/E. C. S.

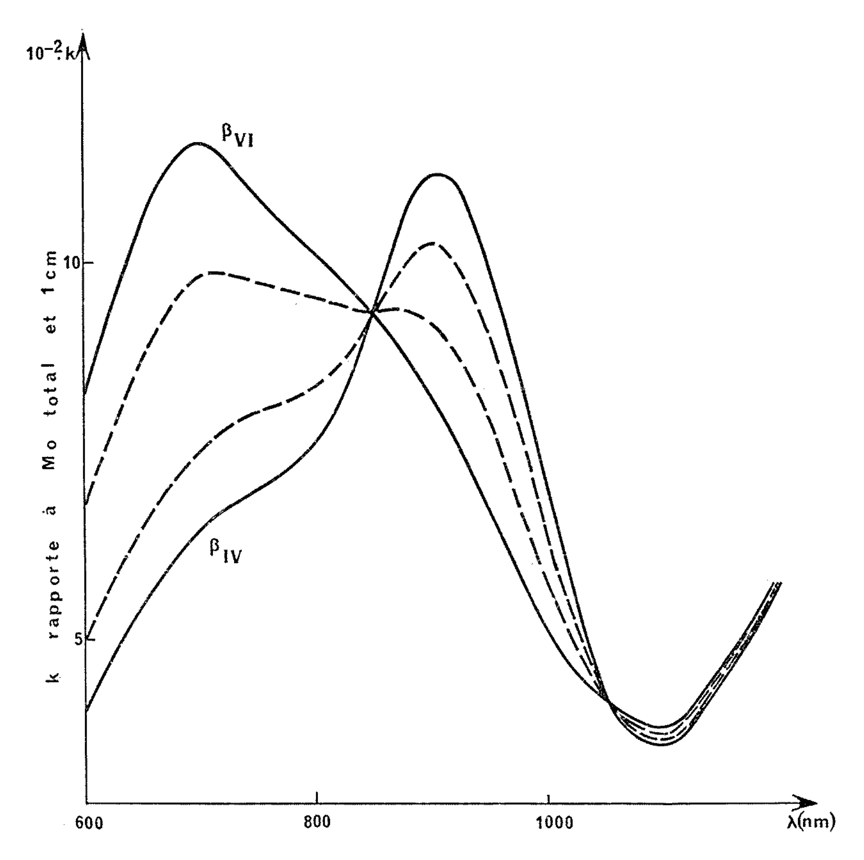


Fig. 4. — Spectres d'absorption des composés β à pH 6,9 *n* variant de IV à VI.

Quant aux deux suivantes, elles sont cathodiques et correspondent aux vagues des réduction IV → VI, VI → VIII avec des $E_{1/2}$ égaux à −0,48 et −0,72 V/E. C. S.

Si nous effectuons le polarogramme sur mercure (*fig.* 2 *a*), trois vagues apparaissent. La première anodique correspondant à *n* = IV → II avec un $E_{1/2}$ égal à −0,20 V. Les deux suivantes sont cathodiques et correspondent à *n* = IV → VI et VI → VIII avec des $E_{1/2}$ égaux à −0,45 et −0,65 V/E. C. S.

Les potentiels de demi-vague, sur électrode de platine ou sur mercure, sont pratiquement identiques. Toutefois, pour la vague VI → VIII il apparaît un décalage entre le platine et le mercure. Le $E_{1/2}$ de cette vague sur platine est supérieur à celui obtenu sur mercure, ce qui est probablement dû à la proximité de cette vague et de la décharge des ions H^+.

Réduction électrolytique. – L'acide β_{IV} pourrait être réduit à tout pH. La réduction de ce composé a été effectuée (en milieu chlorhydrique, acétique) et la courbe donnant le potentiel redox en fonction de *n* présente bien un point d'équivalence pour $n = VI$; mais le polarogramme indique qu'il existe un mélange comprenant environ 50 % de β_{IV} et 50 % de β_{VI}. (contrairement à la réduction $\beta_{IV} \rightarrow \beta_{VI}$ de l'acide 12 molybdosilicique qui s'effectue en milieu acétique [(2) à (4)].

Nous avons donc opéré à un pH de 6,9 et sur cathode de mercure.

Les courbes donnant le potentiel redox (*fig.* 3 *b*) et la densité optique en fonction de *n* (*fig.* 3 *b'*) présentent un point d'équivalence pour $n = VI$.

Les divers spectres d'absorption (*n* variant de IV à VI sont donnés) sur la figure 4. Les polarogrammes ont subi une translation : sur mercure, les deux premières vagues sont devenues anodiques (*fig.* 2 *b*); sur platine, les quatre premières vagues sont anodiques (*fig.* 1 *b*).

2. OBTENTION DU COMPOSÉ α_{VI}. — La réduction de l'acide α_{IV} ne peut être poursuivie, en milieu acide, sans destruction du produit. Elle a été effectuée en milieu moins acide (pH 3 à 6) : dans ces conditions, elle se poursuit jusqu'au stade α_{VI}.

La courbe, à pH 5,3, donnant le potentiel redox en fonction de *n* (*fig.* 3 *a*) présente un point d'équivalence pour $n = VI$. Il en est de même pour la courbe donnant le coefficient d'absorption K à 920 nm (*fig.* 3 *a'*). Ces résultats sont confirmés par les polarographies sur platine et sur mercure.

En conclusion, les composés α_{VI} et β_{VI} ont pu être obtenus. Les sels de potassium ont été isolés et analysés. La réduction du composé α_{IV} peut se continuer, à un pH de l'ordre de 7 mais la courbe donnant le potentiel redox en fonction de *n* ne présente pas de point d'équivalence pour $n = VIII$.

(*) Séance du 9 juin 1975.

(1) M. BIQUARD et P. SOUCHAY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 437.
(2) R. MASSART, *Ann. Chim.*, 4, 1969, p. 285.
(3) R. MASSART, *Ann. Chim.*, 4, 1969, p. 441.
(4) J. P. LAUNAY R. MASSART et P. SOUCHAY, *J. of Less-Common Metals*, 36, 1974, p. 139.

Laboratoire de Physico-Chimie des Solutions,
L. A. n° 146,
Université Pierre-et-Marie-Curie,
8, *rue Cuvier,*
75230 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Métallation et alkylation du diphényl-1.3 propyne : régiosélectivité suivant la dureté ou la mollesse des réactifs.* Note (*) de MM. **Yves Leroux** et **Richard Mantione**, présentée par M. Henri Normant.

La métallation du diphényl-1.3 propyne par des bases fortes (*n*-BuLi, $(Et)_2NLi$, etc.) donne naissance à un anion ambident pouvant réagir sous sa forme acétylénique ou sous sa forme allénique. On constate que cette réactivité dépend essentiellement de la dureté ou de la mollesse des réactifs d'alkylation utilisés. Opposé à des réactifs du genre halogénure ou sulfate d'alcoyle, cet anion réagit uniquement sous sa forme acétylénique alors qu'il réagit sous la forme allénique quand on lui oppose des réactifs comme l'eau ou le triméthylchlorosilane.

Dans un précédent travail, nous avons montré l'existence d'un dianion allénique dérivant du méthoxy-3 phényl-1 propyne [1].

$$C_6H_5-C\equiv C-CH_2OCH_3 \xrightarrow[-75^\circ C]{1\ BuLi} C_6H_5-\overset{\ominus}{C}=C=C\begin{matrix}OCH_3\\ H\end{matrix} + BuH,$$

$$C_6H_5-\overset{\ominus}{C}=C=C\begin{matrix}OCH_3\\ H\end{matrix} \xrightarrow[-75^\circ C]{1\ BuLi} C_6H_5-\overset{\ominus}{C}=C=\overset{\ominus}{C}-OCH_3+BuH.$$

Il était intéressant de se pencher sur les possibilités d'existence d'un dianion allénique dérivant du diphényl-1.3 propyne par un procédé analogue au précédent et de condenser divers réactifs sur celui-ci de manière sélective si possible.

En fait, le dianion n'a jamais pu être mis en évidence et les composés obtenus lors de la condensation d'halogénures d'alcoyle sont des hydrocarbures acétyléniques, ce qui est en contradiction avec l'existence éventuelle d'un dianion qui ne pourrait être qu'allénique.

L'hydrolyse et la condensation de triméthylchlorosilane ont donné des composés alléniques.

Plusieurs agents de métallation ont été successivement essayés avec plus ou moins de réussite pour obtenir un anion :

— Le butyllithium : la métallation bien qu'étant la réaction prépondérante est en compétition avec l'addition du butyllithium sur la triple liaison. Ceci rend la purification des produits finaux délicate et cette méthode a donc été abandonnée.

— L'hydrure de sodium, dilué dans le THF, donne une réaction incomplète et il se forme des polymères en petites quantités.

— Le tertiobutylate de potassium dans le DMSO a été utilisé pour obtenir la prototropie acétylénique-allénique avec formation ultérieure d'anion par action de butyllithium, celui-ci ne se condensant pas sur l'allénique comme il pouvait le faire sur l'acétylénique. Cette méthode donne de bons résultats mais elle présente l'inconvénient de nécessiter deux étapes pour la condensation. Il faut hydrolyser et extraire l'allénique avant de le traiter par le butyllithium.

— Le diéthylamidure de lithium préparé *in situ* dans une solution de HMPT-Benzène [2] est l'agent de métallation qui nous a donné les meilleurs résultats. En effet, à -70°, la métallation est complète et nous ne décelons aucun début de polymérisation. Après piégeage

de la diéthylamine formée, nous pouvons effectuer des réactions d'alkylation. Les réactions suivantes ont pu être observées :

$$C_6H_5-C\equiv C-CH_2-C_6H_5 \xrightarrow[\text{de } (C_2H_5)_2NLi]{\text{1, 2 ou 3 équivalents}} \text{anion}$$

$$\xrightarrow[\text{en excès}]{ICH_3} C_6H_5-C\equiv C-CH(CH_3)-C_6H_5 + C_6H_5-C\equiv C-C(CH_3)_2C_6H_5$$

$$C_6H_5-C\equiv C-CH_2C_6H_5 \xrightarrow[(C_2H_5)_2NLi]{\text{1 équivalent de}} \text{anion} \xrightarrow[\text{en excès}]{(CH_3)_3SiCl} (C_6H_5)(H)C=C=C(C_6H_5)(Si(CH_3)_3)$$

$$\text{anion} \xrightarrow{H_2O} (C_6H_5)(H)C=C=C(C_6H_5)(H)$$

Ces exemples montrent bien qu'il ne se forme pas de dianion dans ces conditions. On peut donc imaginer un schéma de réaction faisant intervenir un anion délocalisé. L'existence de cet anion délocalisé réagissant tantôt sous forme allénique, tantôt sous forme acétylénique a été vérifié en prenant comme produit de départ l'allène isomère du diphényl-1.3 propyne. Ce composé a été préparé soit par isomérisation du diphényl-1.3 propyne par le couple tertiobutylate de potassium-DMSO, soit par isomérisation de ce même composé par la méthode de Jacobs ([3]); colonne d'alumine activée par la potasse. La condensation ultérieure d'iodure de méthyle sur le carbanion formé dans l'un ou l'autre cas donne le même produit final : le diphényl 1.3 butyne. Le schéma général de la réaction peut donc s'écrire :

$$\left\{\begin{array}{c} C_6H_5-C\equiv C-CH_2C_6H_5 \\ \text{(I)} \\ \text{ou} \\ C_6H_5-CH=C=CHC_6H_5 \\ \text{(II)} \end{array}\right\} \xrightarrow[(Et)_2NLi]{\text{1 équivalent de}} \left\{\begin{array}{c} C_6H_5-C\equiv C-\overset{\ominus}{C}H-C_6H_5 \\ \text{(III)} \\ \updownarrow \\ C_6H_5-\overset{\ominus}{C}=C=CH-C_6H_5 \\ \text{(IV)} \end{array}\right\}$$

$$\xrightarrow{ICH_3} C_6H_5-C\equiv C-CH(Me)(C_6H_5) \quad \text{(V)}$$

	Réactifs antagonistes	Produits
(III ↔ IV).......	$SO_4(CH_3)_2$, (*), CH_3I, CH_3CH_2I, $(CH_3)_2CHI$	$C_6H_5-C\equiv C-CH(R)-C_6H_5$, R = CH_3-, C_2H_5-, $(CH_3)_2CH-$
	$(CH_3)_3SiCl$	$C_6H_5-C(H)=C=C(Si(CH_3)_3)-C_6H_5$
	H_2O	$C_6H_5-C(H)=C=C(H)-C_6H_5$

(*) Il se forme également une trace du composé allénique.

Le composé (V) peut être à nouveau métallé et le carbanion formé présente la même réactivité que celui dérivant de (I).

	Réactifs antagonistes	Produits
$C_6H_5-C\equiv C-CH(CH_3)-C_6H_5$ (V) + 1 équivalent de $(C_2H_5)_2NLi$.....	CH_3I, C_2H_5I	$C_6H_5-C\equiv C-C(CH_3)(R)-C_6H_5$
	$(CH_3)_2CH\ I$	R = CH_3, C_2H_5, $(CH_3)_2CH-$
	$(CH_3)_3SiCl$	$(C_6H_5)(CH_3)C=C=C(C_6H_5)(Si(CH_3)_3)$
	H_2O	$(C_6H_5)(CH_3)C=C=C(C_6H_5)(H)$

La méthode de Johnson et coll. ([4]) utilisée pour la synthèse du diphényl-1.3 propyne a été légèrement modifiée. Le magnésien du phénylacétylène a été condensé sur le bromure de benzyle (Rdt : 82 %) à la place du paratoluène sulfonate de benzyle utilisé par Johnson. (Rdt : 72 %). Tous les composés présentés dans les tableaux sont obtenus avec un rendement voisin de 80 %. Leurs caractéristiques spectrales sont conformes aux structures proposées. Signalons cependant que les composés acétyléniques obtenus ne présentent pas de bande $C \equiv C$ visible en infrarouge mais que par exemple dans le cas de l'éthyl-3 diphényl-1.3 butyne un spectre Raman donne une bande très intense à 2 224 cm^{-1}.

Nos résultats peuvent s'interpréter à la lumière du concept HSAB ([5]). En effet, dans une étude récente portant sur la métallation de phénylallène, Brandsma et coll. ([6]) obtiennent les résultats suivants :

$$C_6H_5-CH=C=CH_2 \xrightarrow{2\,C_2H_5Li} C_6H_5-CH=C=CHLi \leftrightarrow C_6H_5-CH(Li)-C\equiv CH \rightarrow C_6H_5-C(H)(Li)-C\equiv CLi$$

$$C_6H_5-C(H)(Li)-C\equiv CLi \xrightarrow{RI \text{ puis } H_2O} C_6H_5-C(H)(R)-C\equiv CH$$

L'alkylation par un iodure se produit exclusivement sur le centre le plus « mou » ici sp_3 par rapport au centre le plus « dur » ici sp. Dans notre cas, nous devons considérer que le carbanion formé est ambident (sp_2-sp_3) : lorsque la forme allénique réagit, le carbanion passe par une forme de type sp_2 plus « dure » et les réactifs durs ($(CH_3)_3$ Si Cl, H_2O) réagissent sur ce pôle. Lorsque la forme acétylénique réagit, le carbanion est de type sp_3 plus « mou », et les réactifs mous (RI) réagissent sur ce pôle.

Cette interprétation a sûrement le défaut d'être un peu trop simple, mais elle est en accord avec les conclusions de Nguyen Trongh Anh et coll. [7] et nous fournit pour le moment une hypothèse de travail concernant la régiosélectivité observée.

(*) Séance du 21 juillet 1975.

(1) Y. LEROUX et R. MANTIONE, *J. Organometal. Chem.*, 30, 1971, p. 295.

(2) H. NORMANT, T. CUVIGNY et D. REISDORF, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 521.

(3) T. L. JACOBS et D. DANKNER, *J. Org. Chem.*, 22, 1957, p. 1424.

(4) J. R. JOHNSON, T. L. JACOBS et A. M. SCHWARTZ, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 1885.

(5) R. G. PEARSON et J. SONGSTAD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1957, p. 1827; J. SEYDEN-PENNE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3871.

(6) L. BRANDSMA et E. MUGGE, *Recueil Trav. Chim. Pays-Bas*, 92, 1973, p. 628.

(7) O. EISENSTEIN, J. M. LEFOUR, C. MINOT, NGUYEN TRONG ANH et G. SOUSSAN, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1310.

Laboratoire de Synthèse organique,
L. A. 239 (*C. N. R. S.*),
Tour 44-45,
Université Pierre-et-Marie-Curie,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Diazotation d'amino-3 thiophènes et sélénophènes. Première synthèse de thiéno- et sélénolo* [3.2-c] *isoxazoles.* Note (*) de M. **Claude Paulmier**, présentée par M. Henri Normant.

Après avoir synthétisé des azido-3 thiophènes (1) par diazotation des amines correspondantes, nous montrons que ces réactions s'appliquent également à la série sélénophénique. Pour les deux séries, la décomposition thermique des azides possédant sur le sommet 2 de l'hétérocycle, un groupe carbonyle, conduit, pour la première fois, aux thiéno- et sélénolo [3.2-*c*] isoxazoles.

Nous avons précédemment montré que la réaction de diazotation s'applique aux amino-3 acétyl-2, amino-3 formyl-2 et amino-3 nitro-2 thiophènes **1**, **2**, **3** ([1]). Ceux-ci avaient été préparés à partir des N-thiényl et N-séléniényl acétamides ([2]).

En modifiant le processus opératoire, c'est-à-dire en opérant entre — 5 et — 10°C dans une solution d'acide chlorhydrique 5 N, nous formons par addition de nitrite de sodium, les chlorures de séléniényl-3 diazonium dérivés des amino-3 sélénophènes **4**, **5**, **6**. En ajoutant la solution ainsi obtenue à de l'azoture de sodium, en présence d'acétate de sodium dissous dans le minimum d'eau, on précipite les azides avec d'excellents rendements. Les composés **7** et **10** viennent d'être récemment préparés par une autre voie ([3]).

1	X = S , R = CHO,	**7** [F 55°C; ([3]) : 56-57°C].
2	X = S , R = $COCH_3$,	**8** (F 58°C).
3	X = S , R = NO_2,	**9** [F 81°C; ([4]) : 79-81°C].
4	X = Se, R = CHO,	**10** [F 65°C; ([3]) 69-70°C].
5	X = Se, R = $COCH_3$,	**11** (F 58°C).
6	X = Se, R = NO_2,	**12** (F 68-71°C).

Ils sont tous caractérisés par leur spectre de RMN (tableau I). La spectrographie de masse a vérifié leur structure. Si les azides nitrés sont stables, les autres doivent être conservés à l'abri de la lumière. Les aldéhydes **7** et **10** sont purifiés par chromatographie sur colonne de silicagel (élution éther de pétrole-benzène). Les difficultés rencontrées lors de la nitration du N-séléniényl-3 acétamide ([2]) ne nous ont pas permis d'engager une quantité

13

7	**14**	X = S , R_1 = H (F 81°C).
8	**15**	X = S , R_1 = CH_3 (F 102°C).
10	**16**	X = Se, R_1 = H.
11	**17**	X = Se, R_1 = CH_3 (F 94°C).

de substrat permettant un tracé du spectre de RMN satisfaisant. Cependant la spectrographie de masse confirme la formation de **12**. Tous ces azides sont recristallisés dans l'éther de pétrole.

TABLEAU I

Spectres RMN des azides **7** *à* **12**
(Solvant $CDCl_3$)

N°	Déplacements chimiques ($\delta.10^{-6}$) H_4	H_5	H_R	Constantes couplage de (J en hertz)
7 [1]	7,02	7,73	9,95	5,3 (4-5) 1,0 (5-R)
[3]	7,02	7,73	9,88	5,15 (4-5) 1,2 (5-5)
8	7,04	2,62	2,49	5,3 (4-5)
9 [1]	6,92	7,52	–	5,5 (4-5)
10	7,38	8,47	9,82	5,7 (4-5) 1,0 (5-R)
[3]	7,35	8,42	9,84	5,75 (4-5) 1,0 (5-R)
11	7,38	8,32	2,56	5,7 (4-5)

La décomposition dans différents solvants à des températures variant de 70 à 110°C de l'azide nitré **9** conduit au thiéno [3.2-*c*] furazanne N-oxyde **13** [1] isolé également par Boulton et Middleton [4].

La récente publication de Gronowitz, Westerlund et Hörnfeldt [3] nous oblige à donner les premiers résultats concernant la décomposition thermique des azido-formyl- et azido

TABLEAU II

Spectres RMN et IR des isoxazoles **14, 15, 16, 17**
(Solvant $CDCl_3$)

N°	Déplacements chimiques ($\delta.10^{-6}$) H_3	H_5	H_6	Constantes de couplage (J en hertz)	Principales bandes en infrarouge (cm^{-1})
14 (F 81°C)	8,56	7,58	7,05	0,7 (3-6) 5,8 (5-6)	3 320, 3 080, 1 690, 1 630, 1 560, 1 430, 1 380, 1 180, 760
15 (F 102°C)	2,54 (CH_3)	7,49	6,89	5,8 (5-6)	3 260, 3 100, 1 690, 1 630, 1 570, 1 420, 1 380, 1 270, 1 250, 770,
16	8,51	8,05	7,31	0,7 (3-6) 6,0 (5-6) 47,6 (Se-5)	3 320, 3 080, 1 675, 1 630, 1 555, 1 515, 1 420, 1 385, 1 230, 1 170, 740
17 (F 94°C)	2,56 (CH_3)	8,02	7,25	6,2 (5-6)	3 280, 3 080, 3 060, 1 680, 1 605, 1 560, 1 500, 1 400, 1 380, 1 250, 1 230, 1 080, 755

acétyl thiophènes et sélénophènes. Les résultats sont en accord avec ceux de Dyall et Kemp ([5]) en série benzénique. Un temps de réaction de 30 mn suffit pour les aldéhydes, 3 h sont nécessaires pour décomposer complètement les méthylcétones. Les thiéno- et sélénolo [3.2-*c*] isoxazoles ainsi isolés sont recristallisés dans l'éther de pétrole après chromatographie sur colonne de silicagel (élution benzène-chloroforme) à l'exception de la sélénolo [3.2-*c*] isoxazole **16** que l'on obtient sous forme d'huile brune et qui n'a pu être isolée à l'état de pureté analytique. Ces hétérocycles à noyaux fusionnés sont inconnus à ce jour.

Le tableau II donne les principales caractéristiques spectrales (RMN et infrarouge) de ces composés dont la structure est confirmée par spectrographie de masse.

Nous relevons sur les spectres infrarouges des fréquences d'absorptions communes aux quatre composés. En RMN, la fusion du cycle isoxazole ne modifie guère la position des signaux des protons thiophéniques et sélénophéniques. Le déplacement chimique de H_3 a une valeur légèrement plus faible que celle de l'homologue benzénique ([6]) : 8,56 et $8{,}51.10^{-6}$ au lieu de $8{,}88.10^{-6}$. En ce qui concerne les groupes méthyle des hétérocycles **15** et **17**, nous observons des signaux très voisins (2,54 et $2{,}56.10^{-6}$ contre $2{,}63.10^{-6}$).

Nous poursuivons l'étude de la diazotation de ces amines qui doivent nous permettre l'accès à d'autres structures fondamentales et nous nous intéressons également aux propriétés chimiques de ces nouveaux hétérocycles.

(*) Séance du 7 juillet 1975.

([1]) C. Paulmier, G. Ah-Kow et P. Pastour, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, B, 1975, p. 1437.
([2]) G. Ah-Kow, C. Paulmier et P. Pastour, *Bull. Soc. chim. Fr.* (en cours de parution).
([3]) S. Gronowitz, C. Westerlund et A. B. Hörnfeldt, *Acta Chem. Scand.*, B 29, 1975, p. 224.
([4]) A. J. Boulton et D. Middleton, *J. Org. Chem.*, 39, 1974, p. 2956.
([5]) L. K. Dyall et J. E. Kemp, *Aust. J. Chem.*, 20, 1967, p. 1625.
([6]) R. E. Rondeau, M. A. Berwick et H. M. Rosenberg, *J. Heterocycl. Chem.*, 9, 1972, p. 427.

Laboratoire de Chimie organique (Hétérocycles),
Faculté des Sciences de Rouen,
76130 *Mont-Saint-Aignan.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Analyse conformationnelle de la cyclopentyl-2 pipéridine : orientation du groupe* NH. Note de MM. **Guy Ricart, Daniel Couturier** et **Charles Glacet,** présentée par M. Henri Normant.

D'après les études que nous avons faites, il semblerait que pour la cyclopentyl-2 pipéridine les invertomères à NH axial et à NH équatorial soient également peuplés.

Dans la littérature, les données sur la disposition axiale ou équatoriale de l'hydrogène porté par l'azote des pipéridines sont assez contradictoires; pour les uns [(1), (2)], le conformère à NH axial prédomine; pour les autres (3), le doublet libre de l'azote occuperait de préférence la position axiale. Pour la cyclopentyl-2 pipéridine, il semblerait d'après l'analyse des spectres infrarouges et de résonance magnétique nucléaire que les invertomères à NH axial et à NH équatorial soient également peuplés.

Données infrarouges. — Nous avons enregistré, en solution dans CCl_4, les spectres de la cyclopentyl-2 pipéridine **1**, de la cyclopentyl-2 dideutério-1.2 pipéridine **2**, de la N-méthyl cyclopentyl-2 pipéridine **3**, de la N-méthyl cyclopentyl-2 deutério-2 pipéridine **4** et pour comparaison de la quinuclidine **5** (tableau I). L'intensité de la bande d'absorption à 2 790 cm^{-1} pour la cyclopentyl-2 dideutério-1.2 pipéridine vaut environ 0,615 fois l'intensité de la bande correspondante de la N-méthylcyclopentyl-2 deutério-2 pipéridine. Or, selon Bohlmann (4), quand la paire libre est anticoplanaire par rapport à au moins deux hydrogènes axiaux situés en α de N, une série de bandes assez intenses apparaît entre 2 800 et 2 700 cm^{-1}. L'utilisation de ce critère peut donner un aperçu de la préférence

TABLEAU I

1.	2 950,	2 875,	2 865,	2 820,	2 800,	2 742,		2 716,			
2.	2 950,	2 875,	2 865,	2 820,	2 790,				2 025,	2 000	
3.	2 960 / 2 950	2 880,	2 870,		2 790,	2 728,	2 720,	2 710,			
4.	2 960 / 2 950	2 880,	2 870,		2 790,	–	2 720,	2 710,	2 040,	2 000,	1 980
5.	2 955 / 2 935	2 900,	2 880,								

conformationnelle de ces composés et nous pouvons donc suggérer, tout en reconnaissant la nature approximative d'une telle approche quantitative, que le rapport des populations des conformères à doublet libre axial pour **2** et **4** est voisin de 0,615 dans le tétrachlorure de carbone.

Données RMN. — Les valeurs $W_{1/2}$ = 13Hz (pour la pipéridine **1**) et J_{aa} = 11,75 Hz, J_{ae} = 6,5 Hz, $J_{a,H7}$ = 7Hz (pour la N-chloro cyclopentyl-2 pipéridine **6**) obtenues pour le signal du proton H_2, sont en faveur d'une disposition équatoriale du substituant cyclopentyle.

Influence du solvant et de la température : nous observons une superposition quasi totale des différents signaux, hormis le proton de l'azote qui se trouve blindé par dilution, pour les enregistrements du liquide pur ou en solution dans CCl_4; dans le chloroforme deutérié, le NH subit un déblindage (~ 12Hz) ainsi que les protons H_a^6 (~ 3Hz)et H_e^6

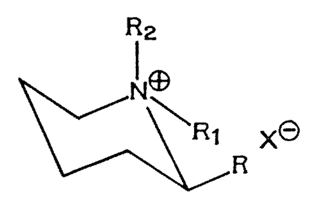
(~ 4Hz); H_a^2 et les autres protons gardent le même δ que dans CCl_4. Une augmentation de température a pour effet de modifier légèrement les glissements chimiques des protons axiaux en α; ainsi le chauffage du liquide pur de 37 à 120°C se traduit par un déblindage du NH (~27Hz) dû à la rupture des liaisons hydrogènes et par un déblindage de H_a^6 (~ 1Hz) et de H_a^2 (~ 3Hz).

Analyse des spectres. — Dans les cycles monoazotés, les protons axiaux situés en α de N et anticoplanaires par rapport à la paire libre, sont les plus déplacés vers les champs forts [([6]), ([7]), ([8])]. — Cependant, l'examen des résultats énoncés dans le tableau II, montre que le δ_{ea} pour le groupe méthylène en α' de la pipéridine — NH — est le même pour la base libre et la base protonée; il n'y aurait donc pas d'anisotropie magnétique due à la paire libre; ceci est à rapprocher des conclusions de Robinson ([9]) à propos de l'aza-3 bicyclo (3.3.1) nonane. Par contre, pour le groupe méthine en α, l'effet de paire libre existe, comme il existe pour les CH_2 et CH en α et α' de la pipéridine N-alkylée (tableau II) ([10]).

TABLEAU II

Pipéridine	CCl_4 $\delta^1_{ea} = \delta_{6e} - \delta_{2a}$	CCl_4 $\delta_{ea} = \delta_{6e} - \delta_{6a}$	CF_3COOH $\delta'^1_{ea} = \delta_{6e} - \delta_{2a}$	CF_3COOH $\delta'_{ea} = \delta_{6e} - \delta_{6a}$	ΔδCH $= \delta^1_{ea} - \delta'^1_{ea}$	$\Delta\delta CH_2 = \delta_{ea} - \delta'_{ea}$	P_a	K ([a])
1	0,84	0,47	~0,56	~0,47	0,28	0	0,5 (***)	1
	0,83 (*)	0,47 (*)	–	–	0,27	0	–	–
	0,90 (**)	0,48 (**)	–	–	0,34	0,01	–	–
3	0,91	–	~0,43	~0,34	0,48	–	0,86	0,163
	0,94 (**)	0,65 (**)	–	–	0,51	0,31	–	–
Quinolizidine	1,05	0,79	~0,49	~0,49	0,56	0,30	1	–
	(5)	(5)	–	(6)	–	–	–	–
Cyclopentyl-2 chloro-1 pipéridine	1,03	0,47	–	–	-	-	0,84	0,19

(*) Liquide pur.
(**) Dans $CDCl_3$.
(***) Infrarouge : 0,53 soit K = 0,88.
([a]) N—Rax/N—Req).



AH : R = cyclopentyl R_1 = H, R_2 = CH_3; BH : R = cyclopentyl R_1 = CH_3, R_2 = H.
avec $X^{\ominus}$ = $HCOO^-$, CF_3COO^-, Cl^-, $H_2PO_4^-$.

Pour la N-chloro cyclopentyl-2 pipéridine **6**, nous observons comme pour la pipéridine **1**, un δ_{ae} de 0,47; le proton tertiaire comparativement se trouve déplacé vers les champs forts : δ^1_{ae} = 1,03 au lieu de 0,84; ceci peut s'expliquer par une participation plus importante du chlore en position équatoriale.

Pour la pipéridine **3**, complètement protonée, l'échange entre les deux isomères géométriques AH et BH, qui s'opère par l'intermédiaire de l'inversion d'azote dans l'amine libre (présente en faible quantité) est assez lent; les spectres de AH et BH sont individualisés et les pourcentages déterminés par intégration (BH/AH : 1,10); pour la diméthyl-1.2 pipéridine, le rapport des populations est de 2,8 ([11]); la comparaison de ces deux résultats met en relief l'influence de l'encombrement stérique des substituants alkylés équatoriaux en α sur la position du substituant de l'azote de la pipéridine salifiée.

En utilisant comme modèle la quinolizidine, nous avons essayé d'évaluer la fraction P_a d'invertomère à paire libre axiale (en prenant comme hypothèse que l'effet de paire libre sur le méthine α des pipéridines **1** (ou **2**) et **3** (ou **4**) dans la conformation à doublet axial est équivalent à celui observé dans la quinolizidine). Il s'avère que pour la cyclopentyl-2 pipéridine le rapport des populations des deux conformations est voisin de 1, alors que pour la N-chloro et la N-méthyl cyclopentyl-2 pipéridine, il y a participation importante de l'espèce R_1 (Cl ou CH_3) équatoriale.

(*) Séance du 7 juillet 1975.

(1) I. Morishima, K. Yoshikama, K. Okada, T. Yonezawa et K. Goto, *J. Amer. Chem. Soc.* 95, 1973, p. 165 et références citées.
(2) J. B. Lambert, R. G. Keske, E. Carhart et A. P. Jovanouich, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 3761.
(3) R. W. Baldock et A. R. Katritzky, *J. Chem. Soc.*, (B), 1968, p. 1470 et références citées.
(4) F. Bohlmann, *Chem. Ber.*, 91, 1958, p. 2157.
(5) F. Bohlmann, D. Schumann et H. Schulz, *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 173.
(6) H. P. Hamlow, S. Okuda et N. Nakayawa, *Tetrahedron Letters*, 1964, p. 2553.
(7) J. B. Lambert et R. G. Keske, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 620.
(8) F. Bohlmann, D. Schumann et C. Arndt, *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 2 705.
(9) M. J. T. Robinson, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 1153.
(10) H. Booth et J. H. Little, *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 291.
(11) J. J. Delpuech et L. Gay, *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 2 603.

Laboratoire de Chimie organique I,
Université des Sciences et Techniques de Lille,
B. P. n° 36, 59650 *Villeneuve d'Ascq.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse et thermolyse des imido-*1 *nitro-*2 *aziridines.* Note (*) de MM. **Hervé Person** et **André Foucaud**, présentée par M. Henri Normant.

L'addition des imidonitrènes sur les nitrooléfines donne, de façon stéréospécifique, des nitro-2 aziridines. La thermolyse de ces aziridines se traduit par une ouverture du cycle aziridine et le déplacement du groupe NO_2^- pour donner un nitrite intermédiaire dont l'évolution dépend de la nature des substituants.

L'oxydation de certaines hydrazines 1.1-disubstituées par le tétracétate de plomb conduit aux imidonitrènes ([1]). Ces derniers s'additionnent stéréospécifiquement sur les oléfines pour donner des aziridines [([1])-([6])]. Nous montrons, dans la présente Note, que les nitrooléfines **1** et **2** sont transformées par les nitrènes Z-N **3**, avec des rendements de 35 à 90 %, en nitro-2 aziridines **4** (Z représente le groupe imidyle), classe encore inconnue d'aziridines.

p.NO_2-C_6H_4-CH=C(NO_2)CO_2Me

1, E, Z

2, R=Me, R'=H
R=ϕ, p.Cl-C_6H_4, pMeOC_6H_4
R'=H, Me, Et

3a 3b 4

La structure des aziridines **4** est en accord avec les spectres de masse, de résonance magnétique nucléaire et infrarouge.

Les spectres de masse présentent un pic $M^{+\cdot} - NO_2$, comme les nitro époxydes ([7]) et le fragment **5** :

R'—C≡$\overset{+}{N}$—Z

5

Les spectres de RMN des aziridines **4**, R' = H montrent la présence de deux invertomères, avec une inversion lente de l'azote de l'aziridine au dessous de 0°C. Lorsque R' = Me, Et ou CO_2Me, les spectres de RMN s'interprètent soit par une inversion rapide de l'azote, même à basse température, ou, plus vraisemblablement, par la présence d'un seul invertomère. Les constantes de couplage ^3J entre les protons du cycle aziridine sont

en faveur d'une configuration thréo par rapport aux substituants des carbones 2 et 3. En effet, $^3J = 4,17$ Hz (invertomère le plus abondant) et 3,03 Hz (invertomère le moins abondant) pour **4** *b*, R = ∅, R′ = H; $^3J = 3,97$ Hz pour **4** *b*, R = *p*-$MeOC_6H_4$, R′ = H (invertomère abondant) et $^3J = 3,4$ Hz, pour **4** *a*. R = Me, R′ = H. Ces valeurs sont inférieures au ^3J observé (4,65 Hz) pour l'aziridine correspondante qui dérive du fumarate de méthyle où les hydrogènes du cycle sont trans. La stéréospécificité de l'addition du nitrène est ainsi confirmée.

(A) NO_2^-

R–CHO + NO ←(a)— 6

(R = ∅, p.Cl.C_6H_4)

↓ b

p.$MeOC_6H_4$–CO–CH=N–NH–$C_6H_3(NO_2)_2$ ← p.$MeOC_6H_4$–CO–CH=N–Z (7) + $[N_2O_2H_2]$

schéma 1

9

L'aziridine **4** *a*, R = Me, R′ = H est stable dans le toluène à l'ébullition. Dans ces conditions, les aryl-3 aziridines **4** se décomposent plus ou moins rapidement selon la nature de R. En portant une solution de **4** *a*, R = *p*-$NO_2.C_6H_4$, R′ = CO_2Me dans le toluène à l'ébullition, pendant 1 h, l'aziridine est pratiquement récupérée, accompagnée d'une faible quantité de p. nitrobenzaldéhyde; les aziridines **4** *a*, R = C_6H_5 (ou pCl. C_6H_4), R′ = H sont entièrement décomposées en benzaldéhyde (ou *p*. chlorobenzaldéhyde), monoxyde d'azote et, à côté de produits non identifiés, d'un composé F 250° de structure probable Z–N=CH–NH–Z, en accord avec ses spectres de masse et infrarouge. L'aziridine **4** *a*, R = *p*-$MeOC_6H_4$, R′ = H est bien moins stable que les précédentes. Elle se transforme dès la température ambiante, en un composé cristallisé dont l'analyse centésimale et les propriétés spectroscopiques sont en accord avec celle du nitrite **6**, R = *p*-$MeOC_6H_4$, R′ = H, F = 113°. RMN ($CDCl_3$) δ 3,74 (s, 3H), 6,16 (d, 1H), 7-8 (m, 8H), 9,51 (d, 1H). Infrarouge (nujol, cm^{-1}) 1 766, 1 718, 1 554.

Après un court chauffage dans le toluène, **6** est transformé en un composé cristallisé de formule probable 7, F 140°; RMN ($CDCl_3$) δ : 3,84 (s, 3H), 7-8 (m, 8H), 9,37 (s, 1H). Infrarouge (nujol, cm^{-1}) 1 784, 1 724, 1 628. Ce composé donne une dinitro-2.4 phénylhydrazone **8**, F 240°. Infrarouge (nujol, cm^{-1}) 1 585, 1 610, 3 175.

Ces résultats peuvent s'interpréter en considérant que la thermolyse des aryl-3 nitro-2 aziridines **4** conduit au cation A après élimination de NO_2^-, puis au nitrite **6** (schéma 1) qui se décompose selon les voies *a* ou *b* selon la nature de R. La formation de ce cation peut être favorisée par un substituant R = *p*-$MeOC_6H_4$. Cette transposition est tout à fait comparable à celle des chloro-3.3 diaryl-1.2 aziridines [(8)-(11)] et celle de la trichloro-2.3.3 phtalimido-1 aziridine (12).

Thermolysées en présence d'un excès de brome dans le chloroforme, les aziridines **4** *a*, R = C_6H_5 et *p*-ClC_6H_4 sont transformées quantitativement en dérivés bromés **9**.

9 *a*, R = C_6H_5, F 163°, RMN : δ 5,78 (d, 1H) 9,35 (d, 1H) J_{HH} = 8,75 Hz.

9 *a*, R = *p*-ClC_6H_4, F 169°, RMN : δ 5,74 (d, 1H) 9,31 (d, 1H) J_{HH} = 8,75 Hz.

Les bromures **9** pourraient résulter de la réduction du brome par NO_2^-, puis de la fixation de Br^- par le cation A.

En conclusion, les nitro-2 aryl-3 imido-1 aziridines sont stables à la température ambiante. Elles subissent, par thermolyse, une décomposition qui résulte du déplacement du groupe NO_2.

(*) Séance du 7 juillet 1975.

(1) R. S. Atkinson et C. W. Rees, *Chem. Comm.*, 1967, p. 1230.
(2) D. J. Anderson, T. L. Gilchrist, D. C. Horwell et C. W. Rees, *Chem. Comm.*, 1969, p. 146.
(3) R. S. Atkinson et C. W. Rees, *J. Chem. Soc.*, 1969, p. 772.
(4) A. Foucaud et M. Baudru, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1613.
(5) H. Person, F. Tonnard, A. Foucaud et C. Fayat, *Tetrahedron Letters*, 1973, p. 2495.
(6) H. Person, C. Fayat, F. Tonnard et A. Foucaud, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 635.
(7) H. Newman et R. B. Angier, *Tetrahedron*, 26, 1970, p. 825.
(8) A. G. Cook et E. K. Fields, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 3686.
(9) J. A. Deyrup et R. B. Greenwald, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 4538.
(10) P. K. Kadaba et J. O. Edwars, *J. Org. Chem.*, 25, 1960, p. 1431.
(11) K. Ichimura et M. Ohta, *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 807.
(12) D. J. Anderson, T. L. Gilchrist, D. C. Horwell et C. W. Rees, *J. Chem. Soc.*, (C), 1970, p. 576.

Groupe de Chimie structurale,
équipe associée au C. N. R. S.,
Université de Rennes,
B. P. n° 25 A,
35031 *Rennes Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse d'acétals de β-hydroxy α-oxo esters et de α-alkoxy β-céto esters.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Combret** et **Jean-Marc Patard**, présentée par M. Henri Normant.

L'étude des conditions de formation et de stabilité des intermédiaires de réaction a permis la mise au point de la synthèse directe des acétals de β-hydroxy α-oxo esters et des α-alkoxy β-céto esters à partir des β-halogéno α-oxo esters.

Nous avons décrit dans une précédente publication ([1]) la préparation des alkoxy-2 époxy-2.3 esters (II) et leur transformation en acétals d'hydroxy-3 oxo-2 esters (III)

$$\underset{\text{(I)}}{R_1-\underset{X}{\underset{|}{CH}}-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-COOR_2} \xrightarrow[R_2OH]{R_2O^-} \underset{\text{(II)}}{R_1-CH-\overset{\diagup OR_2}{C}\diagdown COOR_2 \;(\text{époxyde } C\!-\!O\!-\!CH)} \xrightarrow[H^+]{R_2OH} \underset{\text{(III)}}{R_1-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-\overset{OR_2}{\overset{|}{\underset{OR_2}{\underset{|}{C}}}}-COOR_2}.$$

Les composés (III) sont des intermédiaires intéressants dans la synthèse sélective de molécules plurifonctionnelles oxygénées, actuellement étudiée au laboratoire.

Nous avons cherché, dans un premier temps, à mettre au point une méthode de préparation aisée et rapide de ces réactifs. En effet, si le passage de (II) à (III) s'effectue dans de bonnes conditions, les alkoxy époxy esters (II) ne sont obtenus qu'avec des rendements moyens de l'ordre de 50 % (1).

Une étude systématique des conditions de réaction a été réalisée par chromatographie en phase gazeuse en présence d'étalon interne : l'apparition et l'évolution des différentes espèces ont pu être suivies; leur stabilité — et principalement leur comportement dans l'eau à différents pH — a été étudiée.

Les renseignements obtenus nous ont permis d'améliorer nettement les conditions de formation des composés (II) isolés avec un rendement de l'ordre de 70 % après distillation; la transformation en (III) est quantitative. Nous avons pu, d'autre part, définir les conditions d'accès aux acétals (III) dans une réaction directe à partir des halogéno pyruvates (I), facilement accessibles ([2]) : ces derniers sont ajoutés à la quantité stœchiométrique d'alcoolate dans un excès d'alcool; après 3 h d'agitation à température ambiante, le milieu réactionnel est traité par un excès d'éther chlorhydrique et rapidement lavé avec une solution aqueuse neutre tamponnée; après évaporation des solvants, les hydroxy acétals (III) sont obtenus avec des rendements élevés (80-90 %) dans la plupart des cas.

Cependant, la distillation est toujours accompagnée d'une dégradation au moins partielle. Nous avons donc utilisé le produit brut de réaction, pratiquement pur, pour l'obtention des dérivés à fonction alcool protégée qui sont formés dans de très bonnes conditions par les méthodes usuelles.

$$R_1-\overset{*}{C}H(OH)-C(OR_2)_2-COOR_2 \quad (III) \rightarrow R_1-\overset{*}{C}H(OR_3)-C(OR_2)_2-COOR_2 \quad (IV)$$

$[R_3$ = Me, Tos, COR_4,CH_2Ph, $Si(Me)_3]$.

Les caractéristiques (RMN, infrarouge, masse) des composés (III) et (IV) correspondent aux structures proposées et obtenues précédemment pour une grande partie d'entre eux ([3]); en particulier, le déplacement chimique en RMN de H* s'établit vers $3{,}5.10^{-6}$ dans tous les cas, sauf pour R_1 = Ph (vers $4{,}8.10^{-6}$). Ces valeurs seront données ultérieurement dans une publication plus détaillée.

La seconde partie de notre étude concerne la dégradation des hydroxy acétals (III). Une observation antérieure [([3]), ([4])] relative à la décomposition thermique d'un hydroxy acétal [(III) $R_1 = R_2$ = iso-prop.] et les phénomènes constatés au cours des tentatives de distillation nous ont fait attribuer la dégradation à la réaction d'élimination d'alcool conduisant aux α-alkoxy β-céto esters (V)

$$R_1-CH(OH)-C(OR_2)_2-COOR_2 \quad (III) \xrightarrow{-R_2OH} R_1-C(=O)-CH(OR_2)-COOR_2. \quad (V)$$

Dans tous les cas, nous avons mis en évidence un produit principal de décomposition de l'hydroxyacétal, plus léger que celui-ci, et formé en quantité variable suivant les conditions de chauffage et le temps de distillation. Une étude plus précise nous a permis de définir les conditions de transformation totale de (III) en un produit majoritaire : l'hydroxyacétal est chauffé à température contrôlée (30-50°C) en présence d'une trace d'acide paratoluène sulfonique; l'alcool formé est éliminé à pression ambiante ou sous léger vide. Une distillation sous vide fournit un composé pur dont l'analyse (RMN, infrarouge, masse) correspond bien à la structure V.

Nos premiers résultats, rassemblés dans le tableau ci-après, nous permettent de présenter une méthode de synthèse directe des α-alkoxy β-céto esters V à partir des halogéno-3 oxo-2 esters I.

Une importante décomposition est observée au cours de la distillation pour les trois derniers exemples. Ces composés présentent une importante forme énol et il est probable qu'une modification du traitement et des techniques d'isolement devrait permettre d'améliorer les rendements de préparation dans ces cas.

Les acétals de β-hydroxy α-oxo esters, leurs homologues bloqués et les α-alkoxy β-céto esters que nous décrivons, sont nouveaux à notre connaissance.

Nous n'avons relevé dans la littérature que la synthèse du tert-butoxy acétoacétate d'éthyle avec un rendement faible ([5]) et celle, très récente et plus générale, du tert-butoxy benzoyl acétate de tert-butyle, formé avec un excellent rendement par oxydation du β-hydroxy α-alkoxy ester correspondant ([6]).

TABLEAU

$$R_1-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-COOR_2 \longrightarrow \left[R_1-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-\overset{\overset{OR_2}{|}}{\underset{\underset{OR_2}{|}}{C}}-COOR_2 \right] \longrightarrow R_1-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\overset{\overset{OR_2}{|}}{\underset{*}{CH}}-COOR_2$$

R_1	R_2	E (°C/mmHg)	Rdt %	RMN δ (10^{-6})	Infrarouge
i-prop.	Me	83-5 /$_2$	70	4,33	{ 1 730
i-prop.	Et	75-6 /$_1$	65	4,30	{ 1 760
i-prop.	*i*-prop.	75-8 /$_1$	60	4,38	{ 17 35 { 1 760
t-but.	Me	80 /$_1$	55	4,56	{ 1 720
t-but.	Et	88-90/$_2$	60	4,60	{ 1 765
Et	Me	70-2 /$_1$	25	4,20	{ 1 730
Et	Et	73-5 /$_1$	30	4,26	{ 1 755
Ph	Et	130-5 /$_1$	35	4,92	{ 1 690 { 1 750

(*) Séance du 7 juillet 1975.

(1) B. Moraud, et J.-C. Combret, *Comptes rendus*, 277, Série C, 1973, p. 523.

(2) J. Villiéras, B. Castro et N. Ferracutti, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 1450; J. Villiéras, G. Lavielle, R. Burgada et B. Castro, *Comptes rendus*, 268, Série C, 1969, p. 1164; J. Villiéras, P. Coutrot et J.-C. Combret, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1250.

(3) B. Moraud, *Thèse de* 3e *cycle*, Paris, 1973.

(4) J.-C. Combret et B. Moraud, Travaux non publiés.

(5) S. O. Lawesson et C. Berglund, *Acta Chem. Scand.*, 13, 1959, p. 1716; S. O. Lawesson, M. Anderson et C. Berglund, *Arkiv. Kemi* 17, 1961, p. 429.

(6) A. M. Touzin, *Tetrahedron Letters*, 1975, p. 1477.

Laboratoire de Synthèse organique,
Faculté des Sciences et des Techniques,
place E.-Blondel,
76130 *Mont-Saint-Aignan.*

CHIMIE ORGANIQUE. – *Tetrabenzoates de naphtalène-tétrol mésomorphes*. Note (*) de MM. **Jacques Malthete**, **Jean Billard** et **Jean Jacques**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Divers benzoates parasubstitués du naphtalènetetrol-1.4.5.8 ont été préparés. Plusieurs de ces dérivés qui, formellement, résultent de l'accolement de deux molécules nématiques, sont également mésomorphes.

La plupart des composés donnant des cristaux liquides sont des molécules allongées, constituées par un centre aromatique ou polyaromatique « flanqué » en *p-p'* de deux chaînes aliphatiques linéaires ([1]). Il existe, à notre connaissance, peu de tentatives de construire des molécules qui s'écartent notablement de ce modèle, puisqu'il est généralement admis que « si la molécule est trop ramifiée ou insuffisamment rectiligne, les phases mésomorphes disparaissent » ([2]).

On sait que dans les phases smectiques ou nématiques, les grands axes des molécules restent parallèles : il était tentant de fixer côte à côte, *dans une même molécule*, plusieurs motifs mésomorphogènes, avec l'espoir de les voir conserver leurs propriétés.

Certains dibenzoates d'hydroquinone substitués du type **1**, avec R = alkyl ([1]) ou alcoxy ([3]), sont nématiques dans un large domaine; ce sont eux que nous avons choisis d'accoler (tels des frères siamois).

R—C₆H₄—COO—C₆H₄—OOC—C₆H₄—R

1

La leuconaphtazarine (ou naphtalène-tétrol-1.4.5.8.) facilement accessible selon Zahn ou Ochwat ([4]), estérifiée par les chlorures d'acides appropriés au sein de la pyridine, donne accès aux tétrabenzoates substitués du type **2**. Seule la purification de ces tétra-esters très peu solubles, dont la masse moléculaire est, quelquefois, hors des limites courantes (par exemple $C_{70}H_{88}O_8$ = 1056,4) pose un problème que, dans certains cas, ni la chromatographie sur plaque, ni la fusion partielle, ne permet de résoudre de façon satisfaisante. Nous ne décrirons donc que les produits ayant fourni des analyses correctes et présentant, à l'enregistrement calorimétrique, des pics de fusion ou de transitions nets.

Conformément à nos prévisions, plusieurs des composés rassemblés dans le Tableau présentent des propriétés mésomorphes.

Ces résultats qui suggèrent d'autres développements ont, à notre connaissance, quelques antécédents, assez éloignés, il est vrai. Parmi les mésomorphes déjà connus dont la structure impose un certain parallélisme de leurs motifs, on doit mentionner le diméthoxy-1.5 naphtalène dicarboxylate-4.8 de *p*-méthoxyphényle **3**, nématique de 235 à 275° ([5]) où on retrouve, accolés tête-bêche, deux anisates de *p*-méthoxyphènyle (qui

2

TABLEAU

Températures de transition des tétrabenzoates de naphtalène-tétrol du type 2

R	→ N	→ L
n C_5H_{11}	220	225,5
n C_6H_{13}	–	213
n C_7H_{15}	–	213,5
n C_8H_{17}	–	204,5
n C_4H_9O	271,5	284
n $C_6H_{13}O$	218	252
n $C_8H_{17}O$(*)	223	237,5

(*) Phase S à 201,5°.

lui-même n'est pas mésomorphe énantiotrope) [6]. Au contraire les osotétrazines substituées de type **4**, citées par Demus [1], existent très vraisemblablement sous la forme tautomère linéaire (colorée) bisphényl-azoéthylèniques [7].

3

4

5

$R = -N(O)=N-C_6H_4-OC_2H_5$

R = H

Signalons enfin qu'à propos des propriétés de certains esters de la pyrocatéchine de type **5**, Vorländer et Apel [8] ont postulé que, malgré l'angle qu'elles forment à leur origine, les longues chaînes attachées à l'ortho-diphénol doivent se placer parallèlement pour qu'apparaisse le caractère mésomorphe. Il est vraisemblable qu'il en est de même pour quelques autres dérivés benzéniques ortho disubstitués décrits par Mauerhoff [9] et Kuhrmann [10].

(*) Séance du 16 juin 1975.

(1) *voir* D. DEMUS, H. DEMUS et H. ZASCHKE, *Flüssige Kristalle in Tabellen*, V. E. B. Liepzig, 1974.
(2) J. BILLARD, *Bull. Soc. fr. miner. cristallogr.*, *95*, 1972, p. 206.
(3) M. J. S. DEWAR et R. S. GOLDBERG, *J. Org. Chem.*, *35*, 1970, p. 2711.
(4) K. ZAHN et P. OCHWAT, *Liebigs Ann.*, *462*, 1928, p. 80.
(5) H. KELKER et B. SCHEURLE, *Mol. Cryst.*, *7*, 1969, p. 381.
(6) E. SCHRÖTER, *Dissertation*, Halle, 1927.
(7) D. VORLÄNDER, W. ZEH et H. ENDERLEIN, *Chem. Ber. 60*, 1927, p. 849 ; *voir* J. G. ERICKSON, P. F. WILEY et V. P. WYSTRACH, *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*, *The* 1. 2. 3. *and* 1.2.4. *Triazines, Tetrazines and Pentazines*, Interscience Pub., 1956, p. 140 et suiv.
(8) D. VORLÄNDER et A. APEL, *Chem. Ber. 65*, 1932, p. 1101.
(9) E. MAUERHOFF, *Dissertation*, Halle, 1922.
(10) Ch. KUHRMANN, *Dissertation*, Halle, 1926.

Laboratoires de Chimie organique des Hormones
et de Physique de la Matière condensée,
Collège de France,
75231 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Fluoro-alcoylation de dérivés β-dicarbonylés.* Note (*) de M. **Élias Elkik**, Mlles **Andrée Parlier** et **Rachel Dahan**, présentée par M. Henri Normant.

La préparation des esters propioniques α-fluoro β-chlorés ou bromés est décrite. L'alcoylation de dérivés β-dicarbonylés α-monoalcoylés par les esters fluorés précédents conduit aux produits de C-alcoylation où le fluor est maintenu.

Dans cette Note, nous nous proposons d'exposer les premiers résultats que nous avons obtenus dans l'alcoylation de produits β-dicarbonylés par des fluoro halogénures vicinaux du type **1** : $R-CO-CHF-CH_2X$ (X = Cl, Br). Si l'alcoylation des dérivés β-dicarbonylés a été très abondamment étudiée, l'emploi d'agents alcoylants fluorés tels que **1** n'avait pas, à notre connaissance, été décrit auparavant. Cette réaction, effectuée en milieu alcalin, peut se schématiser ainsi :

$$\underset{\mathbf{1}}{R-CO-CHF-CH_2X} + \underset{\mathbf{2}}{H-C(R')(Y)(Z)} \rightarrow \underset{\mathbf{3}}{R-CO-CHF-CH_2-C(R')(Y)(Z)}$$

Nous limiterons le présent exposé aux cas suivants uniquement : R = OEt, $R' = CH_3$, C_2H_5 ou $Ph-CH_2$. Y et Z (identiques ou différents sur chaque exemple) = COOEt, CN, $CO-CH_3$ ou $CO-C_2H_5$.

Les cyclisations éventuelles des dérivés **3**, ainsi que les exemples où Y et Z font partie d'un cycle β-dicétonique, feront l'objet de publications séparées.

A. Préparation des esters **1**. — *a.* L'ester fluoracétique réagit, par la méthode de Claisen, avec le formiate (1) ou l'oxalate d'éthyle (2) en donnant les esters **6** :

$$\underset{\mathbf{4}}{FCH_2-COOEt} + \underset{\mathbf{5}}{EtO-CO-R''} \rightarrow \underset{\mathbf{6}}{EtO-CO-CHF-CO-R''},$$

avec pour **5** *a* et **6** *a*, R″ = H; pour **5** *b* et **6** *b*, R″ = COOEt.

b. L'hydroxyalcoylation, par le formaldéhyde en milieu alcalin, de l'ester **6** *a* (3) ou **6** *b* (4), conduit au même α-fluoro β-hydroxy-ester **7** :

$$\mathbf{6} + H-CHO \rightarrow \underset{\mathbf{7}}{EtO-CO-CHF-CH_2OH}.$$

Les rendements en ester **7** sont plus élevés lorsqu'on utilise **6** *b* pour cette dernière réaction.

c. La préparation de l'ester β-chloré **1** *a*, à partir de **7**, a été réalisée par $SOCl_2$ dans la pyridine; celle de l'ester β-bromé **1** *b*, par PBr_3 dans la pyridine. Les spectres de RMN, H et F, des esters **1** et **7** sont résumés dans le tableau I.

TABLEAU I

$EtO-CO-CH_{\alpha}F-CH_{\beta}H_{\beta'}X$

N°	X	RMN, H[a]			RMN, F[b]			
		δ_{H_α}	$J_{H_\alpha-F}$	$J_{H_\alpha-H_\beta}$	Φ	$J_{H_\alpha-F}$	$J_{H_\beta-F}$	$J_{H_{\beta'}-F}$
7	OH	5	48	4,5	220	50	27	25
1 *a*	Cl	5,2	48	4,5	189	47,5	22,5	–
1 *b*	Br	5,2	48 (c)	4	–	–	–	–

([a]) Solvant $CDCl_3$ + TMS, δ (10^{-6}), J en Hertz.
([b]) Solvant $CHCl_3$ + $CFCl_3$, Φ (10^{-6}), J en Hertz.
([c]) Solvant CCl_4.

Dans les spectres de RMN de l'ester β-hydroxylé **7**, on constate que les deux protons en β ne sont pas équivalents, et présentent des couplages différents avec le fluor. Il n'en est pas de même avec les esters **1** *a* et **1** *b*.

B. RÉACTIONS D'ALCOYLATION. — Dans le tableau II, nous indiquons les différents dérivés β-dicarbonylés étudiés, les conditions expérimentales, ainsi que les caractéristiques des produits d'alcoylation **3** *a-f*. Il n'a pas été possible de trouver un mode opératoire général, mais, au contraire, il a fallu, pour chaque exemple, mettre au point les conditions qui conviennent. Précisons qu'il ne s'agissait pas d'orienter la réaction vers une C- ou une O-alcoylation, mais d'obtenir le dérivé C-alcoylé avec un rendement acceptable. D'ailleurs ce dernier a toujours été le produit principal de la réaction; la présence du produit O-alcoylé n'ayant été détecté, à l'état de traces, que dans quelques expériences.

TABLEAU II

$EtO-CO-CHF-CH_2-C(R')(Y)(Z)$

N°	R'	Y	Z	Rdt (%)	Éb.	Solv.	Base	t°
3 *a*	Et	COOEt	COOEt	57	$105\text{-}6/_{0,1}$	EtOH	EtONa	ord.
3 *b*	Me	»	CN	35	$113\text{-}15/_{0,2}$	DMF	HNa	»
3 *c*	$Ph-CH_2$	»	»	50	$163\text{-}65/_{0,2}$	»	»	»
3 *d*	Me	»	CH_3-CO	30	$105\text{-}6/_{0,1}$	THF	»	reflux
3 *e*	»	»	C_2H_5-CO	30	$105\text{-}7/_{0,05}$	»	»	»
3 *f*	»	CH_3-CO	CH_3-CO	30	$105\text{-}6/_{0,05}$	DMF	»	»

Les spectres de RMN, H et F des produits de C-alcoylation, **3** *a-f*, sont résumés dans le tableau III. Ainsi que dans l'ester **7**, les deux protons en β : H_A et H_B, dans les esters **3** *a-f* ne sont pas équivalents. De plus, lorsqu'il n'y a qu'un carbone asymétrique : $-CHF-$, ce qui est le cas pour **3** *a* et **3** *f*, où Y = Z, le spectre du fluor comporte

huit signaux, avec une seule valeur pour Φ et chacun des couplages de F_{α} avec H_{α}, H_A et H_B. La présence d'un deuxième carbone asymétrique : Y ≠ Z, ce qui est le cas pour 3 *b*, *c*, *d* et *e*, conduit à la formation de deux diastéréoisomères, inséparables par distillation ou CPV. A cause de la proximité du deuxième carbone asymétrique par rapport au fluor, on observe, en RMN, F, un spectre distinct pour chaque diastéréoisomère.

TABLEAU III

$$\mathrm{EtO-CO-CH(F)-C(H_A)(H_B)-C(R')(Y)(Z)}$$

	RMN, H ([a])			RMN, F ([b])		
N°	δ_{H_α}	$J_{H_\alpha - F}$	Φ	$J_{H_\alpha - F}$	$J_{H_A - F}$	$J_{H_B - F}$
3 *a*	4,9	50	193	50	34	24
3 *d*	5,1	49,5	195,3 197	47,5 47,5	26,5 29	21,5 19,5
3 *c*	5,1	49	–	–	–	–
3 *d*	5	49	187 189	49,5 49,5	30,5 30,5	24 24
3 *e*	4,9	49	194 195,8	48 47	31 32,5	24 24
3 *f*	4,9	49	192	48	29,5	26

([a]) Solvant CCl_4 (sauf 3 *a* et 3 *c* : $CDCl_3$).
([b]) Solvants : 3 *a* : $CHCl_3$, 3 *b* : DMF, 3 *d* et 3 *e* : CCl_4, 3 *f* : acétone.

Quant au mécanisme d'alcoylation du dérivé β-dicarbonylé **2** par l'ester fluoro halogéné **1** deux hypothèses sont possibles, entre lesquelles nous ne pouvons pas trancher dans l'état actuel de cette étude :

a. Alcoylation directe par une réaction de type SN_2, telle que nous l'avons schématisée plus haut;

b. Elimination de HX à partir de **1** conduisant à un ester α-fluoro-acrylique qui serait l'agent alcoylant de **2**, par une réaction de Michaël.

Signalons enfin que l'emploi d'un ester **1** chloré ou bromé conduit sensiblement aux mêmes résultats.

Ce travail a reçu une subvention de la D. G. R. S. T..

(*) Séance du 23 juin 1975.
(1) R. Duchinsky et E. Pleven, J. *Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 4559.
(2) D. E. A. Rivett, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 3710.
(3) E. Elkik et M. Oudotte, *Comptes rendus*, 274, Série C, 1972, p. 1579.
(4) V. Tolman et K. Veres, *Collect. Czech. Chem. Comm*, 29, 1964, p. 234.

Laboratoire de Chimie de l'E. N. S.,
24, *rue Lhomond,*
75231 *Paris Cedex* 05.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Tensions de vapeur de quelques composés aza-aromatiques.* Note (*) de MM. **Marcel-Alain Soulié**, **Daniel Barès** et **Jacques Metzger**, présentée par M. Georges Champetier.

Les tensions de vapeur de la pyridine, de l'oxazole, du thiazole et de ses dérivés méthyl-2, méthyl-4 et diméthyl-2.4 ont été mesurées entre 100 et 800 Torr. Les coefficients de l'équation d'Antoine sont déterminés pour ces six composés.

Nous avons mesuré les tensions de vapeur, entre 100 et 800 Torr, des composés suivants : pyridine, thiazole, méthyl-2 thiazole, méthyl-4 thiazole, diméthyl-2.4 thiazole et oxazole.

L'ébulliomètre utilisé est celui décrit par Willingham ([1]) et modifié par Herington ([2]). Nous avons remplacé le bullage d'azote, destiné à régulariser l'ébullition, par de la poussière de verre insérée sur les parois des bouilloires : cette modification permet de simplifier l'utilisation de l'appareil. La pureté des produits été controlée pour la série thiazolique, par cryométrie ([3]). Les résultats obtenus sont les suivants; thiazole 99,90 %, méthyl-2 thiazole 99,70 %, méthyl-4 thiazole 99,75 %, diméthyl-2.4 thiazole 99,80 %. La pureté de la pyridine a été vérifiée par réfractométrie, elle est de 99,85 %. L'oxazole a été préparé et purifié par la société « UGILOR »; après déshydratation par l'hydrure de calcium le produit est pur à 99,52 %.

Les températures sont mesurées par des thermomètres à résistance de platine (25 Ω) étalonnées par le National Bureau of Standards de Washington. La valeur de la résistance est donnée par un pont de Muller, la sensibilité est telle qu'une variation de 0,001°C provoque une déflection du galvanomètre de 1 mm.

La pression est obtenue en mesurant la température d'ébullition d'un échantillon d'eau pure. La valeur de la pression est déduite de la formule d'Osbornes et Meyers ([4]) légèrement corrigée par Stimson et Cragoe ([5]).

La pression dans les cas du diméthyl-2.4 thiazole et de l'oxazole a été mesurée par une jauge de pression « Texas Instruments n° 144 » réétalonnée par rapport au benzène et à l'eau.

L'étude de la pyridine a été entreprise pour contrôler le bon fonctionnement de l'appareillage : les résultats sont conformes à ceux de Herington ([2]). Parmi les autres

TABLEAU

Composés	A	B	C	t_b	Δt	N
Pyridine	7,061 05	1 386,683	216,469	115,254	0,003	18
Thiazole	7,141 12	1 424,800	216,194	118,241	0,002	21
Me-2 thiazole	7,041 09	1 406,419	209,257	128,801	0,004	19
Me-4 thiazole	7,060 98	1 423,787	207,391	133,214	0,004	17
di-Me-2.4 thiazole	6,973 14	1 415,230	200,181	145,643	0,004	24
Oxazole	7,183 30	1 254,643	222,044	69,565	0,003	16

produits, seul le thiazole avait déjà été étudié par Nasini [6], nos résultats diffèrent sensiblement des siens : l'auteur a vraisemblablement employé le mélange azéotropique eau-thiazole [7].

Les valeurs expérimentales ont été reliées par l'équation d'Antoine [8] :

$$\log_{10} P = A - B/(t+C);$$

P est exprimée en Torr, t en °C. Les constantes A, B, C, ont été calculées par la méthode des moindres carrés [1] sans tenir compte des facteurs pondéraux dont le rôle est négligeable dans l'intervalle de pression étudié. Les valeurs des trois constantes sont consignées dans le tableau ainsi que les points d'ébullition normaux t_b et l'écart moyen défini par

$$\Delta t = \Sigma \frac{|t_{exp} - t_{calc}|}{N},$$

N est le nombre de mesures expérimentales effectuées sur chaque substance.

(*) Séance du 7 juillet 1975.

(1) C. B. Willingham, W. J. Taylor et F. D. Rossini, *J. Res. Natl Stand.*, 35, 1945, p. 219.
(2) E. F. G. Herington et J. F. Martin, *Trans. Faraday Soc.*, 49, 1953, p. 154.
(3) R. Meyer, Communication privée.
(4) N. S. Osbornes et C. H. Meyers, *J. Res. Natl. Stand.*, 9, 1932, p. 807.
(5) H. F. Stimson et C. S. Cragoe, Résultats non publiés, communiqués gracieusement par le Dr E. F. G. Herington.
(6) C. Nasini, *Proc. Roy. Soc. London*, A 123, 1929, p. 692.
(7) J. Metzger et J. Disteldorf, *J. Chim. phys.*, 50, 1953, p. 156.
(8) C. Antoine, *Comptes rendus*, 107, 1888, p. 681.

Laboratoire de Structure et Réactivité
en Série hétérocyclique
associé au C. N. R. S.,
(LA/126),
rue Henri-Poincaré,
13013 *Marseille.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Analyse spectrale et spatiale des phénomènes lumineux de courte durée qui accompagnent les réactions d'oxydation et de combustion de basse température des hydrocarbures.* Note (*) de MM. **Louis-René Sochet** et **Hervé Tourbez,** présentée par M. Paul Laffitte.

L'étude par spectrométrie électrono-optique multicanal des émissions lumineuses de courte durée se produisant dans l'oxydation du propane en système statique, permet une analyse à la fois spectrale, spatiale et temporelle des phénomènes. De nouvelles bandes de fluorescence du formaldéhyde sont mises en évidence.

L'analyse spectrale des émissions lumineuses qui accompagnent les réactions d'oxydation et de combustion de basse température des hydrocarbures a généralement été réalisée sur des phénomènes stabilisés selon la méthode dynamique [1]. En système statique,

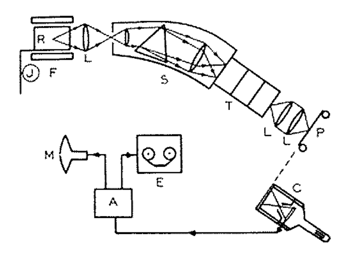


Fig. 1. — Dispositif expérimental.

étant donné la faible luminosité et la rapidité des divers processus observés, les premiers résultats ont été obtenus par l'utilisation de filtres interférentiels ou de monochromateurs couplés à un photomultiplicateur [2]. Cependant ces méthodes ne conduisent pas à une exploitation rationnelle de la totalité de l'information disponible. Par contre, la spectrométrie électrono-optique multicanal mise au point par Delhaye et Bridoux [3] permet d'obtenir en des temps très courts, simultanément à son analyse spatiale, l'enregistrement de tous les éléments spectraux du spectre d'un phénomène non stabilisé.

I. Dispositif expérimental. — Le réacteur en silice (R) (diamètre = 22 mm, l = 100 mm), situé dans un four (F), est relié par un ajutage à un dispositif d'introduction et d'évacuation des gaz (*fig.* 1). La réaction est suivie simultanément par la mesure de sa variation de pression, au moyen d'une jauge différentielle (J) et par l'analyse de l'émission lumineuse qui est concentrée sur la fente d'entrée du spectrographe (S), grâce à une optique de transfert L de grandissement voisin de l'unité.

Le spectrographe électrono-optique multicanal utilisé pour cette étude consiste en un spectrographe à prisme couplé à un tube intensificateur d'images « R.C.A. » à trois étages (T) [8]. L'écran fluorescent de sortie du tube, qui reproduit les caractéristiques géométriques d'une fraction de section du réacteur est relié optiquement au moyen de deux objectifs montés tête-bêche, à un récepteur secondaire jouant le rôle d'analyseur des images spectrales. Ce récepteur secondaire est soit l'émulsion photographique (P) d'un film statique

ou d'une caméra, soit un tube analyseur de télévision (C) très sensible (tube S.E.C. ou tube S.I.T.) dans le cas de phénomènes lumineux de très faible intensité. Dans ce dernier cas, le spectre peut alors être mis en mémoire sur bande magnétique en employant un magnétoscope (E) et visualisé sur un moniteur de télévision (M). Nous présentons ici quelques clichés photo ou cinématographiques et les enregistrements microdensitométriques des phénomènes obtenus.

II. ANALYSE SPECTRALE DE L'ÉMISSION LUMINEUSE DES FLAMMES FROIDES ET DU PIC D'ARRÊT. — A T = 302°C et P = 507 Torr, l'évolution de la réaction 1 C_3H_8—1 O_2, est caractérisée par l'apparition successive de deux flammes froides (FF_1, FF_2) et d'un pic d'arrêt (P.A.). Les enregistrements microdensitométriques des spectres obtenus (*fig.* 2) présentent une structure de bandes assez bien marquée qui ne semble pas varier d'un enregistrement à l'autre (*fig.* 3 *a*).

Dans des conditions légèrement différentes (T = 308°C, P = 564 Torr) nous observons trois flammes froides successives suivies d'un pic d'arrêt. Les enregistrements microdensitométriques des spectres (*fig.* 3 *b*) sont ici mieux résolus, ce qui est particulièrement visible dans le bleu, car l'analyse a été pratiquée avec un spectrographe plus dispersif.

Il est bien connu depuis les travaux d'Emeleus ([1]), Kondratiev ([4]) Fowler et Pearse ([5]), que l'émission lumineuse des flammes froides est due à la fluorescence du formaldéhyde. L'identité du spectre du pic d'arrêt, obtenu ici pour la première fois, avec celui des flammes froides nous permet d'attribuer l'émission lumineuse de ce phénomène de fin de réaction à la fluorescence du formaldéhyde et de confirmer de ce fait nos premières analyses (2 *a*).

III. ANALYSE SPECTRALE ET SPATIALE DES INFLAMMATIONS DE TROISIÈME STADE. — AT = 302°C et P = 550 Torr, nous observons différents types d'inflammation. La première est une flamme froide (FF_1), la suivante une flamme bleue beaucoup plus intense qui résulte en fait de la succession très rapide d'une flamme froide (FF_2) et d'une inflammation normale. Cette inflammation est dite de troisième stade (FN_3). Afin de distinguer les divers stades de ces inflammations, le récepteur photographique statique a été remplacé par une caméra cinématographique.

Les clichés de la figure 4 correspondent à l'analyse des deux derniers stades (FF_2, FN_3) de l'inflammation. Nous constatons que dans un réacteur cylindrique les inflammations naissent en haut du réacteur (haut des clichés) et se propagent vers le bas comme cela a été mis en évidence dans un réacteur sphérique, lors de l'analyse globale de la lumière émise par la réaction ([6]). Le temps d'exposition de chaque spectre est égal au temps séparant deux spectres successifs soit environ 1/128s. La transition de la deuxième flamme froide FF_2 à la flamme normale de troisième stade FN_3 est particulièrement visible sur les clichés 7 et 8.

EXPLICATION DE LA PLANCHE

Fig. 2. — Clichés photographiques du spectre d'une flamme froide (*a*) et du pic d'arrêt (*b*). Temps d'exposition 1 et 2 s.

1 C_3H_8—1 O_2, P = 507 Torr, T = 302°C.

Fig. 4. — Clichés cinématographiques des spectres des deux derniers stades d'une inflammation de troisième stade. Temps entre deux spectres et d'exposition d'un spectre : 1/128 s.

1 C_3H_8—1 O_2, P = 550 Torr, T = 302°C.

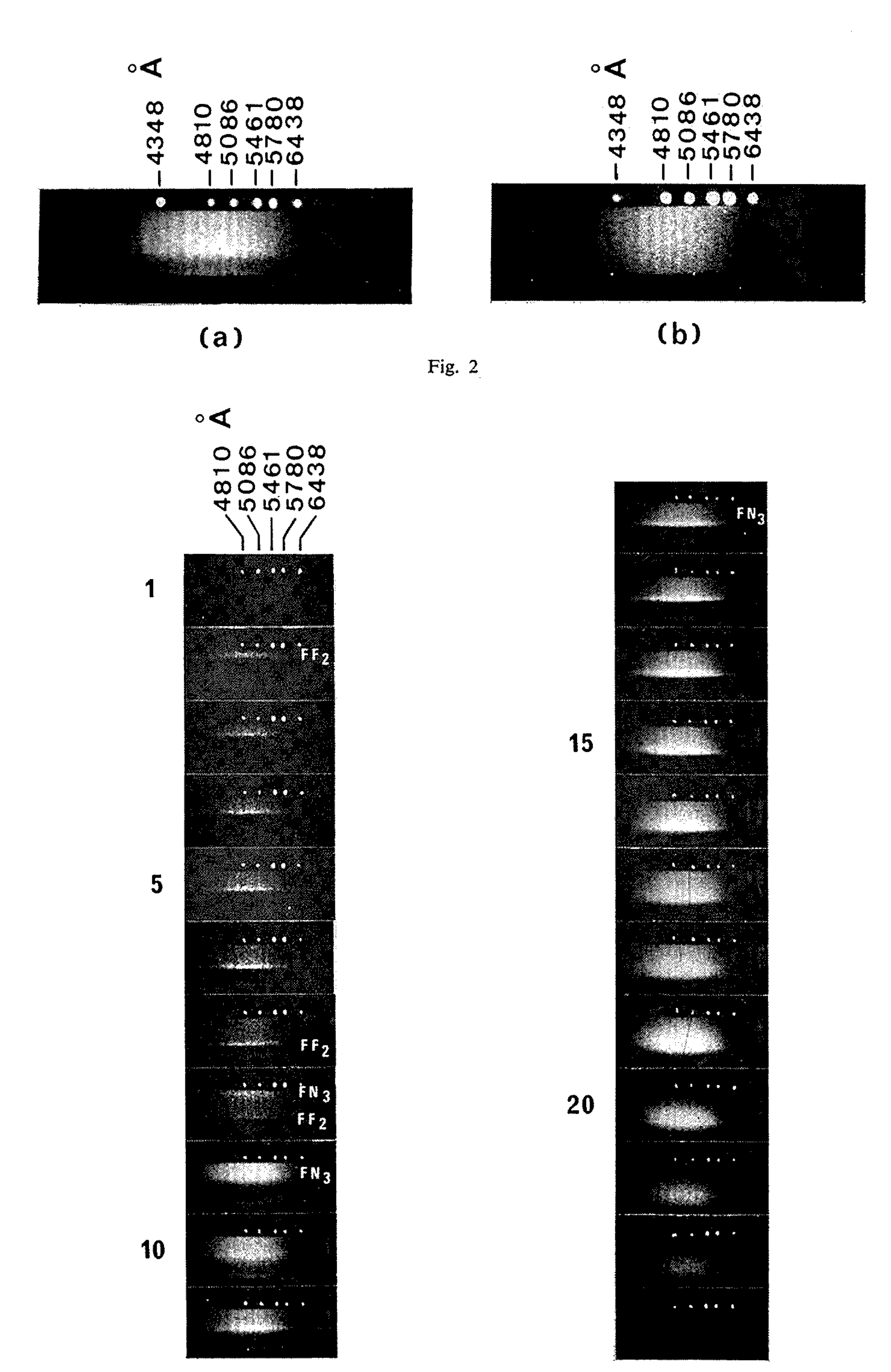


Fig. 2

Fig. 4

Sur la figure 5 sont représentés les enregistrements microdensitométriques du même phénomène cinématographié à huit images par seconde. Les enregistrements 2_1 et 2_2 de la même image 2 correspondent à l'analyse spectrale de la seconde flamme froide (FF_2) se propageant dans la partie inférieure du réacteur (2_1) et de la flamme normale (FN_3) qui apparaît dans la partie supérieure (2_2).

Si la structure apparaît beaucoup plus marquée sur les spectres des flammes froides, nous retrouvons cependant comme le signale également Sheinson ([1]), les mêmes bandes d'émission pour la flamme normale que pour les flammes froides. Nous ne constatons pas non plus d'évolution caractéristique de certaines bandes au cours du développement de l'inflammation.

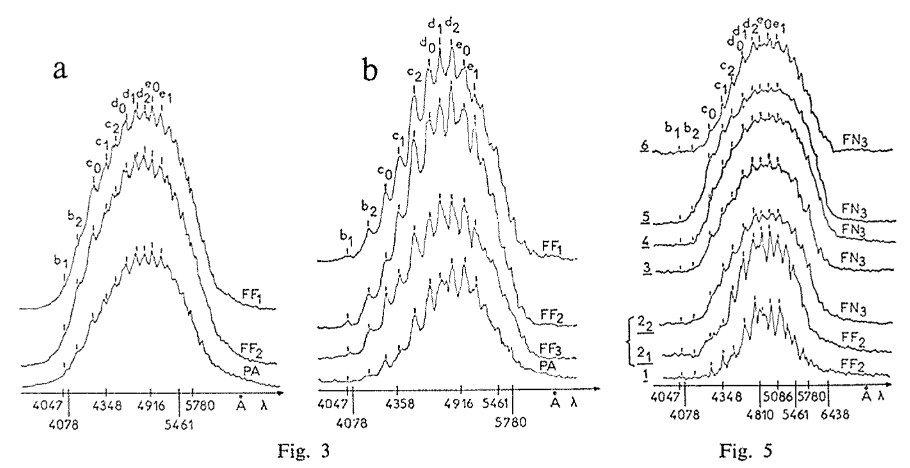


Fig. 3   Fig. 5

Fig. 3. — Enregistrements microdensitométriques des spectres des flammes froides et du pic d'arrêt.
(*a*) 1 C_3H_8 — 1 O_2, P = 507 Torr, T = 302°C.
(*b*) 1 C_3H_8 — 1 O_2, P = 564 Torr, T = 308°C.

Fig. 5. — Enregistrements microdensitométriques des spectres des deux derniers stades d'une inflammation de troisième stade cinématographié à huit images par seconde.
1 C_3H_8 — 1 O_2, P = 550 Torr, T = 302°C.

IV. Discussion. — Dans nos conditions expérimentales, tous les spectres obtenus sont sensiblement identiques. Il s'agit d'un système de bandes superposées à un fond continu dû au recouvrement partiel des bandes.

Pour préciser l'attribution de ce sytème au spectre de fluorescence du formaldéhyde, nous avons reporté sur les enregistrements des figures 3 et 5, les bandes de fluorescence (b_1 — e_1) du spectre du formaldéhyde, en utilisant la notation de Herzberg et Franz ([7]). Nous constatons que si ces bandes coïncident effectivement avec celles observées sur les enregistrements, de nouvelles bandes apparaissent au-delà de 5 100 Å. Il s'agit essentiellement des bandes 5 245, 5 376, 5 430, 5 540, 5 582, 5 749 Å. Ces nouvelles bandes ne sont mentionnées, ni par les auteurs ayant étudié la fluorescence du formaldéhyde et qui se sont attachés principalement à la partie ultraviolette du spectre, ni par ceux qui ont analysé les luminescences des réactions de combustion. Toutefois en utilisant la relation établie par Herzberg et Franz ([7]) pour les trois séries de bandes du système a_0 — a_1 à des longueurs d'onde supérieure à 5 100 Å, nous retrouvons la plupart des nouvelles bandes observées.

Il semble donc que les émissions lumineuses observées dans nos conditions paramétriques soient bien dues à la fluorescence du formaldéhyde.

(*) Séance du 7 juillet 1975.

(¹) H. J. EMELEUS, *J. Chem. Soc.*, 1926, p. 2948 et 1929, p. 1733; A. G. GAYDON et N. P. W. MOORE, *Proc. Roy. Soc.*, A 233, 1955, p. 184; I. IOSIF, I. A. SCHNEIDER et G. VOLANSCHI, *Rev. Roum. de Chimie*, 18, 1973, p. 195; R. S. SHEINSON et F. W. WILLIAMS, *Comb. and Flame*, 21, 1973, p. 221.

(²) (*a*) L. R. SOCHET et M. LUCQUIN, *J. Chim. Phys.*, 62, 1965, p. 786; (*b*) V. Ya. SLHYAPINTOKH, O. N. KARPUKHIN, L. M. POSTNIKOV, V. S. TSEPALOV, A. A. VICHUTINSKII et I. V. ZAKHAROV, *Chemiluminescence Techniques in Chemical Reactions* (translated by Consultants Bureau, New York, 1968); (*c*) M. CATHONNET et H. JAMES, *J. Chim. Phys.*, 70, 1973, p. 1171.

(³) M. BRIDOUX et M. DELHAYE, *Nouv. Rev. Opt. App.*, 1, 1970, p. 23.

(⁴) V. KONDRATIEV, *Acta Phys. U.R.S.S.*, 4, 1936, p. 556.

(⁵) A. FOWLER et R. PEARSE, *Proc. Roy. Soc.*, A 152, 1935, p. 354.

(⁶) J. P. SAWERYSYN, H. TOURBEZ, M. BRIDOUX et M. LUCQUIN, *Comptes Rendus*, 277, série C, 1973, p. 331, *et Combustion Institute European Symposium*, edit. F. J. WEINBERG, Academic Press, London, 1973, p. 729.

(⁷) G. HERZBERG et H. FRANZ, *Zei. für Phys.*, 76, 1932, p. 720.

(⁸) La dispersion obtenue au niveau de l'écran fluorescent de sortie du tube intensificateur a été évaluée à 240 Å/mn à 4 200 Å et 740 Å/mn à 5 600 Å. La résolution spectrale est de l'ordre de 16 Å vers 4 200 Å

Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion
Laboratoire des Méthodes spectrochimiques,
Centre de Spectrochimie,
Université des Sciences et Techniques de Lille,
B. P. n° 36, 59650 *Villeneuve d'Ascq.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Contribution au dosage électrochimique rapide des ions cyanure. Optimisation.* Note (*) de MM. **Maurice Bonnemay**, **Fred Landon**, **Jean-Pierre Laverge** et **Jean Royon**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans un travail antérieur nous avons montré comment la voltamétrie cyclique peut permettre sur une électrode d'or d'obtenir des accroissements de courant directement liés à la concentration des ions cyanure présent dans la solution. Dans cette seconde Note on définit les conditions électrochimiques optimales de détection.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons pu montrer comment la voltamétrie cyclique à échantillonnage de courant sur électrode d'or pouvait permettre l'analyse rapide de la teneur en ion cyanure d'une solution.

A partir de ces résultats il convenait d'optimiser la méthode.

La composition qualitative de base étant définie, les paramètres de mesures sont à température constante :

Les paramètres chimiques : concentration en KOH, concentration en I^-.

Les paramètres électriques : potentiel des bornes : E_a , E_c.

Vitesses de balayage anodique et cathodique : v_a , v_c.

Potentiel d'échantillonnage E_{ech}.

L'optimisation consiste à trouver le maximum de la fonction sensibilité.

$$S = f(E_a, E_c, v_a, v_c, E_{ech}, [OH^-][I^-])$$

Cette opération étant assez complexe pour un grand nombre de paramètres, nous ferons un choix parmi les paramètres, guidés par l'étude qualitative, et ferons l'étude systématique seulement pour les vitesses de balayage, la concentration en iodure, et deux points d'échantillonnage : +150 mV, +230 mV par rapport a l'électrode à calomel saturée en chlorure de potassium (ECS), dans les conditions expérimentales définies précédemment et pour des concentrations de 10^{-5} M de CN^-.

L'étude de l'influence de la concentration en ion OH^- a montré que S restait constant si la concentration de OH^- était égale ou inférieure à 0,1 M. Cette valeur a donc été retenue. Cependant celle-ci étant relativement faible nous avons été amené à augmenter la conductibilité de la solution par l'incorporation d'un électrolyte indifférent : K_2SO_4 à raison de 100 g/l dans la solution.

Dans ces conditions nous avons pu étudier l'influence de la valeur de la borne cathodique.

On observe une nette diminution de la sensibilité pour E_c supérieur à −950 mV/ECS; pour E_c inférieur à −1 050 mV/ECS, la sensibilité reste à peu près constante, mais le fonctionnement de la cellule peut être perturbé par la présence de bulles d'hydrogène.

La borne E_c = −1 050 mV/ECS a été choisie.

Quant à la borne anodique, on a montré que pour E_a supérieur à +350 mV/ECS, la sensibilité augmente, mais sans se stabiliser : il y a activation par formation et réduction

d'oxyde ou de complexe, et, d'une manière générale, des dérivés gênantes. Nous avons donc retenu pour E_a la valeur +350 mV/ECS.

Pour E_{ech} = +230 mV/ECS l'influence de la durée de balayage anodique a permis d'observer des maximums de sensibilité, variables suivant la concentration en iodure et le potentiel d'échantillonnage du courant. Ces maximums sont d'autant plus élevés que la concentration en iodure est grande, jusqu'à 10^{-2} M, et se produisent à des temps de balayage de plus en plus courts quand (I^-) croît (*fig.* 1), la variation du courant pour E_{ech} = +150 mV/ECS étant plus faible et ce, dans les mêmes conditions. De plus pour chaque valeur optimale de durée de balayage anodique, on a étudié la sensibilité en fonction de la durée du balayage cathodique. On constate que pour les fortes concen-

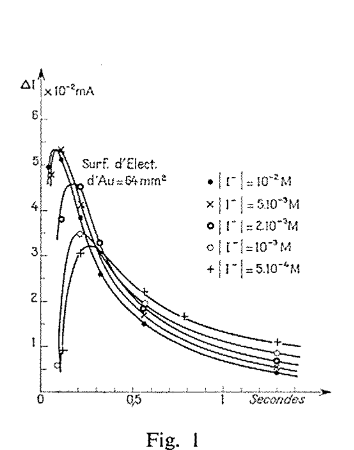


Fig. 1

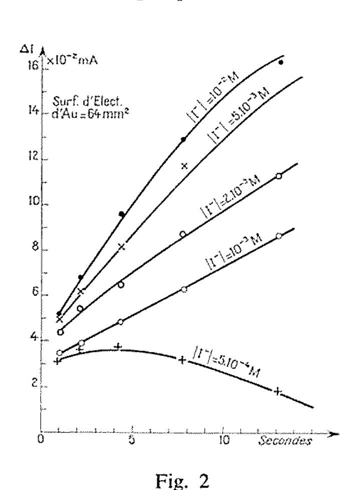


Fig. 2

Fig. 1. — Sensibilité en fonction de la durée du balayage anodique.
I correspondant à une addition de 10^{-5} M de CN^-. Électrode d'or de surface : 64 mn. Électrolyte : KOH 10^{-1} M/l^{-1}, K^2SO_4 100 g/l^{-1}. Débit 10^{-3} l/mn^{-1}. E_a = + 350 mV/ECS, E_c = − 1 050 mV/ECS, V_c = 1,4 V/s^{-1}, E_{ech} = + 230 mV/ECS.

Fig. 2. — Sensibilité en fonction de la durée du balayage cathodique.
I correspondant à une addition de 10^{-5} M de CN^-. Électrode d'or de surface : 64 mm. KOH 10^{-1} M/l^{-1}, K_2SO_4 100 g/l^{-1}. Débit 10^{-3} l/mm^{-1}.

trations en iodure, la sensibilité augmente avec le temps, et amorce un palier alors que pour les faibles concentrations en iodure, la sensibilité diminue avec le temps de balayage cathodique (*fig.* 2).

La variation de courant pour E_{ech} = +150 mV/ECS est comme précédemment plus faible et ce dans les mêmes conditions.

Ceci a été interprété par l'un de nous ([2]) comme étant des conditions auto-inhibitrices.

On a vu qu'on avait intérêt, du point de vue de la sensibilité à accroître le temps de balayage cathodique. Cependant, l'existence de la méthode n'est pas seulement définie par la sensibilité. $S = \Delta M/\Delta C$, mais aussi par l'erreur relative sur la concentration mesurée $\delta C/C = (dC/dM)(\delta M/C)$, dans le but de rechercher un temps d'acquisition minimal, il importe d'étudier la variation de $\delta C/C$ en fonction du temps de balayage cathodique.

On a porté sur la figure 3, des réponses correspondant à une concentration de 10^{-5} M de CN^-, et la variation correspondante de l'erreur sur la concentration mesurée, pour différents temps de balayage cathodique. On constate que l'erreur relative est à peu près multipliée par 3 quand on passe de 13 à 1 s pour le temps de retour. Si l'on suppose que cette proportion reste valable pour tous les points de mesure, le point 10^{-7} M, connu à ± 20 % près avec un temps de balayage cathodique de 13 s deviendrait à peu près indiscernable du bruit de fond, 6,5.10^{-4} mA, alors que la réponse à 10^{-6} M, resterait très mesurable, même avec un temps de retour de 1s.

D'autre part, le temps de réponse de l'ensemble de mesure étant le temps de réponse de l'élément le plus lent de la chaîne, et celui-ci étant le temps de transport de l'électrolyte

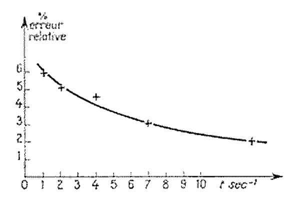


Fig. 3

au contact de l'électrode de travail, correspondant à une géométrie de cellule, et à un débit déterminé, il est inutile d'avoir un temps de réponse électrochimique plus court que le temps de réponse mécanique.

La reproductibilité de la mesure est assez bonne et varie de moins de 5 % lors d'un fonctionnement de 24 h, à condition que la température varie peu. A plusieurs jours d'intervalle, l'électrode ayant subi entre temps un décapage anodique au cyanure, les variations sont au maximum de 20 % pour 10^{-7} M, et inférieure à 10 % pour les autres.

La dérive du zéro, exprimée en concentration de cyanure, est inférieure à 10^{-7} M/h, et souvent inférieure à 10^{-7} M pour plusieurs heures, si la température est stabilisée.

Le but de l'étude étant la détection de CN^- dans des effluents, il est utile de connaître l'influence des substances étrangères oxydables à l'électrode d'or. Parmi ces substances on peut citer, l'ion SO_3^{--}. Nous avons étudié la réponse dans les conditions de mesure définies plus haut. On trouve pour SO_3^{--} à la concentration de 10^{-2} M une réponse équivalente à une concentration de 10^{-5} M de cyanure à 10 % près. La sélectivité est donc 1 000 par rapport à SO_3^{--}.

Des courbes d'étalonnage effectuées dans des conditions voisines des conditions optimales montrent qu'on a intérêt à choisir les conditions suivantes :

Solution : KOH 10^{-1} M, K_2SO_4 saturé (100 g/l), KI 10^{-2} M.

Signal de commande : tension triangulaire.

Bornes : +350 ± 20 mV/ECS; −1 050 ± 50 mV/ECS.

Vitesse de balayage anodique : 7 V/s; cathodique 1,4 V/s.

Mesure : 1 échantilloné à E_{ech} = +230 ± 20 mV/ECS (balayage anodique).

Dans nos conditions on peut voir (*fig.* 4) que la reproductibilité est satisfaisante ainsi que le montrent les mesures effectuées à deux jours d'intervalles sur les mêmes solutions (points × et ○), que la limite inférieure de proportionnabilité du courant à la centration en cyanure se trouve dans les valeurs de l'ordre de 10^{-7} M.l^{-1} que la valeur supérieure se situe à 10^{-4} M.l^{-1} ce qui correspond, exprimé en CN^- à 2,6.10^{-3} mg/l^{-1} et 2,6 mg/l^{-1}.

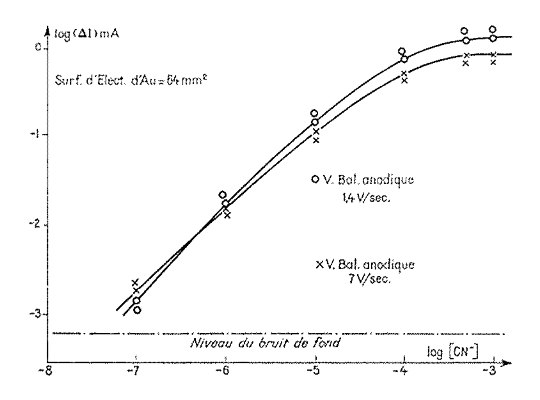


Fig. 4. — Courbes de réponse. $\Delta I = f([CN^-])$.

On voit donc que cette technique paraît spécialement adaptée au besoin de contrôle des effluents industriels pour lequel la limite inférieure est de 0,1 mg/l^{-1} (3).

(*) Séance du 7 juillet 1975.

(1) M. Bonnemay, F. Landon, J.-P. Laverne et J. Royon, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 863.

(2) J.-P. Laverge, Mémoire d'ingénieur C.N.A.M. 1973.

(3) Circulaire ministérielle du 4 juillet 1972.

M. B., J.-P. L. et J. R. :
Laboratoire d'Électrochimie du Conservatoire National des Arts et Métiers,
292, *rue Saint-Martin,*
75003 *Paris;*

F. L. :
Laboratoire central de l'Armement,
16 *bis, avenue Prieur-de-la-Côte-d'Or,*
94110 *Arcueil.*

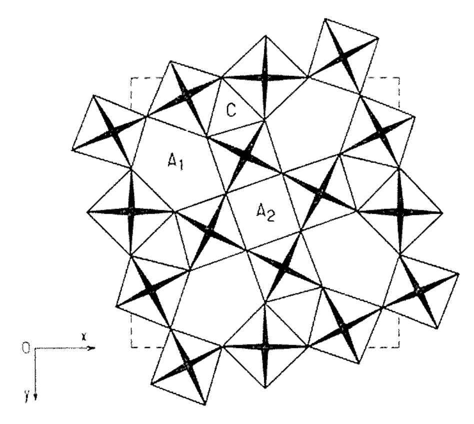
CHIMIE DES SOLIDES. — *Sur deux nouvelles phases* $K_3MNb_5O_{15}$ (M = Ni, Cu) *de structure « bronzes oxygénés de tungstène quadratiques »*. Note (*) de Mme **Annie Perron-Simon**, MM. **Gérard Demazeau, Jean Ravez** et **Paul Hagenmuller,** présentée par M. Henri Moureu.

La synthèse de deux phases $K_3NiNb_5O_{15}$ et $K_3CuNb_5O_{15}$ a permis de placer pour la première fois des atomes autres que le lithium dans les sites de coordinence 9 de la structure « bronzes oxygénés de tungstène quadratiques ».

Les phases de structure « bronzes oxygénés de tungstène quadratiques » comportent des propriétés intéressantes en ferroélectricité et en optique non linéaire [(1) à (6)]. La figure représente la projection de la maille quadratique sur le plan xOy. Le réseau des octaèdres laisse apparaître dans les tunnels parallèles à l'axe Oz trois types de sites :

— Les sites A_1 et A_2 de coordinences respectivement égales à 15 et 12, qui peuvent accueillir des cations de rayons ioniques compris entre 0,9 et 1,6 Å environ (7);

— Les sites C de coordinence 9, de volume beaucoup plus restreint, considérés jusqu'à présent comme susceptibles d'accueillir uniquement des ions Li^+. Nous citerons à cet égard le réseau de $K_3Li_2Nb_5O_{15}$, dans lequel la totalité des sites A_1, A_2 et C est occupée (8).



Projection de la maille quadratique sur le plan xOy.

Nous nous sommes proposé d'introduire dans les sites C des cations de taille voisine de celle de Li^+, mais de charge plus élevée. Afin de pouvoir comparer les propriétés qui en résultent à celles d'une phase existante, nous avons choisi de remplacer dans $K_3Li_2Nb_5O_{15}$ les deux ions Li^+ (r_{Li^+} = 0,74 Å) par les ions Ni^{2+} et Cu^{2+} ($r_{Ni^{2+}}$ = 0,70 Å, $r_{Cu^{2+}}$ = 0,73 Å) (9). Ce choix était dicté par deux considérations :

— Les sites A_1 et A_2 sont occupés, les cations M^{2+} vont donc obligatoirement en sites C.

— Les structures électroniques de ces deux cations diffèrent, elles peuvent donc entraîner des distorsions du réseau elles-mêmes différentes.

Les synthèses ont été réalisées à partir du niobate de potassium, de l'oxyde NiO ou CuO et de Nb_2O_5 :

$$3KNbO_3+MO+Nb_2O_5 \rightarrow K_3MNb_5O_{15} \qquad (M = Ni, Cu).$$

Les réactions effectuées sous pression atmosphérique à des températures comprises entre 750°C et le point de fusion n'ont pas abouti. Les expériences ont alors été effectuées sous pression de 1 kb environ en tube scellé d'or à 870°C. Des températures et des pressions plus élevées favorisent la formation de la perovskite $KNbO_3$ au détriment des phases de type bronze. Si l'obtention de $K_3CuNb_5O_{15}$ pur est relativement aisée, celle de $K_3NiNb_5O_{15}$ nécessite plusieurs recuits dans les mêmes conditions expérimentales entrecoupés de broyages.

Les deux phases cristallisent avec la symétrie quadratique et les paramètres :

$K_3NiNb_5O_{15}$: $a = 12{,}587 \pm 0{,}003$ Å; $c = 3{,}987 \pm 0{,}003$ Å.

$K_3CuNb_5O_{15}$: $a = 12{,}609 \pm 0{,}002$ Å; $c = 3{,}990 \pm 0{,}001$ Å.

Les préparations sous pression n'ont pas permis d'obtenir des échantillons pour mesures diélectriques. En revanche des tests d'optique non linéaire ont pu être réalisés sur poudre par la méthode de Kurtz et Perry ([10]). Les rendements harmoniques des deux phases sont relativement faibles :

$$R_h(K_3NiNb_5O_{15}) = 0{,}6\,R_h(KDP) \qquad \text{et} \qquad R_h(K_3CuNb_5O_{15}) = 0{,}4\,R_h(KDP).$$

Ces valeurs, reportées sur la courbe de variations de R_h en fonction de la température de Curie ferroélectrique T_C établie pour le type structural envisagé, laissent supposer que, si les phases obtenues sont non centrosymétriques ($R_h \neq 0$), elles ne sont vraisemblablement pas ferroélectriques à 20°C ([11]). Ces conclusions nous permettent de retenir comme groupe spatial le plus probable $P\bar{4}b2$.

Nous avons comparé les valeurs du coefficient $\alpha = \sqrt{10}\,c/a$ qui représentent la distorsion de l'octaèdre NbO_6 :

$$\alpha(K_3Li_2Nb_5O_{15}) = 1{,}0163$$
$$\alpha(K_3NiNb_5O_{15}) = 1{,}0017$$
$$\alpha(K_3CuNb_5O_{15}) = 1{,}0007 \quad (^4).$$

La forte valeur de α est en accord avec la température de Curie élevée du composé du lithium ($t_C = 430$°C) ([8]). La distorsion qu'entraînent les deux ions lithium en sites C est nettement supérieure à celle que provoque le seul ion divalent; cette remarque implique certainement une répartition statistique du nickel ou du cuivre dans les sites C disponibles.

Nous remarquons par ailleurs que c'est la présence de cuivre qui entraîne la plus faible distorsion du réseau. La forme allongée du site C facilite vraisemblablement l'insertion de l'ion Cu^{2+} généralement moins symétrique que l'ion Ni^{2+}.

M. Loïc Rivoallan du C.N.E.T. de Lannion a réalisé les tests d'optique non linéaire sur poudre.

(*) Séance du 21 juillet 1975.

(1) B. A. Scott, E. A. Giess et D. F. O'Kane, *Mat. Res. Bull.*, 4, 1969, p. 107.

(2) L. G. van Uitert, J. J. Rubin et W. A. Bonner, *Inst. Electric Electronic Engineers, J. Quantum Electronics*, 10, 1968, p. 622.

(3) L. G. van Uitert, J. J. Rubin, W. M. Grodkiewicz et W. A. Bonner, *Mat. Res. Bull.*, 4, 1969, p. 63.

(4) E. A. Giess, B. A. Scott, G. Burns, D. F. O'Kane et A. Segmuller, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 52, 1969, p. 276.

(5) J. E. Geusic, H. J. Levinstein, S. Singh, R. C. Smith et L. G. van Uitert, *Appl. Phys. Letters*, 12, 1968, p. 306.

(6) J. Ravez, J. P. Budin et P. Hagenmuller, *J. Sol. State Chem.*, 5, 1972, p. 239.

(7) Chan-Van-Tiou, N. N. Krainik, V. A. Isupov, I. H. Ismaïlzade, I. E. Mylnikova, F. A. Azaev et L. C. Volkoba, *Kristallographia*, 17, 1972, p. 134.

(8) L. G. van Uitert, S. Singh, H. J. Levinstein, J. E. Geusic et W. A. Bonner, *Appl. Phys. Letters*, 11, 1967, p. 161.

(9) R. D. Shannon et C. T. Prewitt, *Acta Cryst.*, *B25*, 1969, p. 925.

(10) S. H. Kurtz et T. T. Perry, *J. Appl. Phys.*, 39, 1968, p. 3798.

(11) J. Ravez, A. Perron, L. Rivoallan et P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, 10, 1975, p. 201.

Laboratoire de Chimie du Solide du C. N. R. S.,
Université de Bordeaux I,
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence.*

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Préparation et étude structurale de copolymères biséquencés polybutadiène-poly-α-méthylstyrène.* Note (*) de MM. **André Douy, Gilbert Jouan** et **Bernard Gallot,** présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons préparé par polymérisation anionique des copolymères biséquencés polybutadiène-poly-α-méthylstyrène (BMS). En utilisant la diffraction des rayons X aux petits angles et la microscopie électronique, nous avons montré que : tant à l'état de gels mésomorphes que de copolymères organisés solides, les copolymères BMS présentent, suivant leur composition, l'un des trois types de structure suivant : hexagonale, lamellaire et hexagonale inversée.

Les élastomères thermoplastiques sont en général constitués par des copolymères bi ou triséquencés polystyrène-polyisoprène ou polystyrène-polybutadiène ([1]). Malheureusement les propriétés de renforcement introduites par la présence du polystyrène disparaissent rapidement dès que la température s'élève. En effet, la température de transition

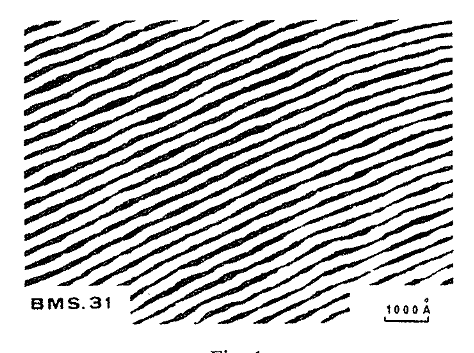


Fig. 1

vitreuse du polystyrène dans ces copolymères est comprise entre 80 et 90°C et décroît de plus sous l'effet de contraintes mécaniques. Pour améliorer le comportement thermique des élastomères thermoplastiques, il serait intéressant de remplacer le polystyrène par le poly-α-méthylstyrène qui possède une température de transition vitreuse supérieure à 180°C. Dans ce but, nous avons entrepris la synthèse et l'étude structurale de copolymères polybutadiène-poly-α-méthylstyrène (BMS).

I. Synthèse et caractérisation des copolymères BMS. — Des copolymères biséséquencés polybutadiène-poly-α-méthylstyrène (BSM) de composition en polybutadiène (B) comprise entre 19 et 81 % ont été préparés par polymérisation anionique sous vide poussé, dans des appareils entièrement scellés ([2]), à basse température (−78°C), en solution dans le THF et en utilisant le cumylpotassium comme initiateur de polymérisation. L'existence d'une température plafond pour la polymérisation de l'α-méthylstyrène, rend difficile l'obtention d'un taux de conversion de 100 %. Pour tourner cette difficulté, le butadiène est polymérisé en premier et lorsque sa polymérisation est complète on ajoute l'α-méthylstyrène.

Nos copolymères biséquencés BMS ont été soigneusement caractérisés par viscosimétrie, osmométrie, diffusion de la lumière, GPC, spectroscopie ultraviolette, infrarouge et RMN. Le tableau donne les caractéristiques des copolymères dont l'étude structurale a été réalisée. La RMN a permis de montrer que la microstructure de la séquence polybutadiène est à plus de 90 % du type 1, 2.

II. ÉTUDE STRUCTURALE DES COPOLYMÈRES BMS. — Les gels mésomorphes préparés par dissolution de copolymères BMS dans un solvant préférentiel des séquences poly-α-méthylstyrène (MS) : MEC, MMA, styrène, α-méthylstyrène, ont été étudiés par diffraction des rayons X aux petits angles. Les copolymères organisés préparés par

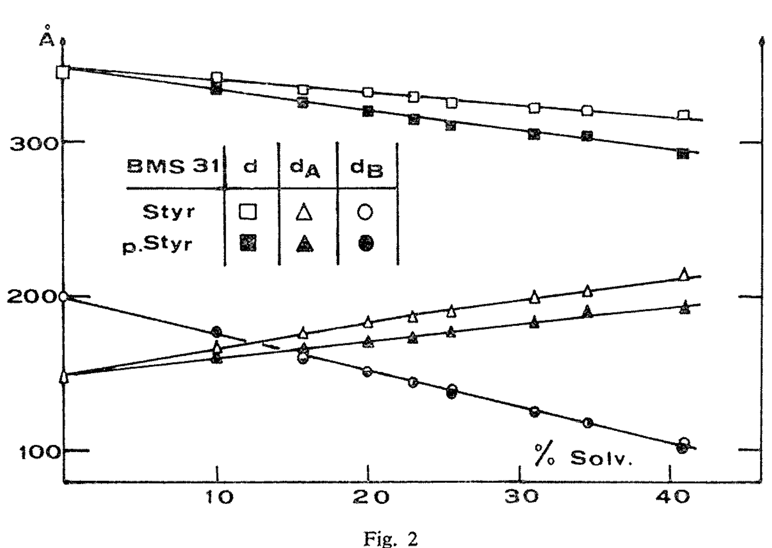


Fig. 2

polymérisation du solvant monomère (MMA, styrène) [3] ont été étudiés d'abord directement par diffraction des rayons X, ensuite, sur des coupes minces contrastées à l'osmium, par microscopie électronique [3]. Ces études montrent que les copolymères biséquencés BMS présentent trois types de structures : lamellaire, hexagonale, et hexagonale inversée.

A. *Structure lamellaire.* — Elle est caractérisée en diffraction des rayons X aux petits angles par une série de raies fines dont les espacements réciproques sont dans le rapport 1, 2, 3, 4, 5 caractéristique d'un empilement de feuillets plans parallèles et équidistants. Elle est caractérisée en microscopie électronique par des bandes parallèles alternativement noires et blanches. La figure 1 donne un exemple de micrographie électronique obtenue pour un copolymère organisé préparé à partir d'une solution du copolymère BMS 31 dans 31 % de styrène. Chaque feuillet d'épaisseur d de la structure lamellaire résulte donc de la superposition de deux couches : l'une d'épaisseur d_B (bandes noires) formée par les séquences polybutadiène contrastées à l'osmium, l'autre d'épaisseur d_A (bandes blanches) formée par les séquences poly-α-méthylstyrène gonflées par le solvant polymérisé.

B. *Structures hexagonale et hexagonale inversée.* — Elles sont toutes deux caractérisées en diffraction des rayons X aux petits angles par une série de raies fines d'espacements réciproques dans le rapport 1, $\sqrt{3}$, $\sqrt{4}$, $\sqrt{7}$, $\sqrt{9}$ caractéristique d'un réseau bidimen-

sionnel hexagonal. Toutefois on peut les distinguer facilement l'une de l'autre par microscopie électronique. En effet, la structure hexagonale est caractérisée par des cercles noirs sur un fond blanc et résulte de l'assemblage suivant un réseau hexagonal de cylindres de polybutadiène dans une matrice de poly-α-méthylstyrène; la structure hexagonale inversée au contraire est caractérisée par des cercles blancs sur un fond noir et résulte de l'assemblage hexagonal de cylindres de poly-α-méthylstyrène dans une matrice de polybutadiène.

C. *Facteurs déterminant les paramètres structuraux.* — 1° *Influence de la concentration et de la nature du solvant.* — L'addition au copolymère de quantités croissantes de solvant (jusqu'à des teneurs en solvant de 40-45 %) provoque, pour les trois types de structure, une contraction du paramètre caractéristique des séquences polybutadiène insolubles et une dilatation du paramètre caractéristique des séquences poly-α-méthylstyrène dissoutes. La figure 2 illustre ce comportement dans le cas de la structure lamellaire.

Par contre la nature du solvant (préférentiel des séquences poly-α-méthylstyrène) est sans influence sur le paramètre caractéristique des séquences polybutadiène insolubles.

2° *Influence de la polymérisation du solvant.* — La polymérisation du solvant entraîne, pour les trois types de structure, une contraction du paramètre caractéristique des séquences poly-α-méthylstyrène dissoutes comme le montre la figure 2 pour l'épaisseur d_A de la couche poly-α-méthylstyrène de la structure lamellaire.

TABLEAU

BMS	M_W B	% MS	M_W MS	Structure
11	28 900	20,6	7 500	$\overline{H}$
31	24 400	47,3	21 900	L
41	18 100	80,9	76 700	H
42	18 100	40,6	12 400	L

III. CONCLUSION. — Tout comme les copolymères styrène-butadiène biséquencés SB [3] et triséquencés BSB [[2], [4]] et SBS [[5], [6]] les copolymères biséquencés BMS présentent, tant à l'état de gels mésomorphes que de copolymères organisés, trois types de structure : hexagonale (H), lamellaire (L) et hexagonale inversée ($\overline{H}$) et c'est la composition du copolymère qui détermine le type de structure adopté.

Ce travail a été réalisé avec l'aide de la D.G.R.S.T., action concertée de chimie macromoléculaire, polymères nouveaux et améliorés, convention 73.7.1031.

(*) Séance du 21 juillet 1975.

[1] G. HOLDEN, E. T. BISHOP et N. R. LEGGE, *J. Polymer Sc., Part.* C, n° 26, 1969, p. 37.
[2] A. DOUY et B. GALLOT, *Makromol. Chem.*, 156, 1972, p. 81.
[3] A. DOUY et B. GALLOT, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 14, 1971, p. 191.
[4] B. GALLOT, *Pure and Applied Chem.*, 38, 1974, p. 1.
[5] A. DOUY et B. GALLOT, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 498.
[6] A. DOUY et B. GALLOT, *Makrochemie*, 165, 1973, p. 297.

Centre de Biophysique moléculaire,
45045 *Orléans Cedex.*

CHIMIE DE COORDINATION. — *Étude de deux chélates cuivre-glutathion.* Note (*) de Mme **Marylène Petit**, MM. **Louis Abello** et **Gérard Lapluye**, présentée par M. Paul Laffitte.

Les auteurs ont analysé deux complexes chélatés cuivre-glutathion. Le rapport métal/coordinat est égal à l'unité dans les deux cas. On note l'influence des conditions opératoires sur la nature des composés formés.

Dans une précédente communication ([1]) nous avons étudié une série de solutions dans lesquelles le rapport glutathion/cuivre était constant et égal à l'unité. Le pH était ajusté à diverses valeurs initiales par addition de soude. Des complexes différents apparaissent selon le taux initial de neutralisation des mélanges. Deux d'entre eux sont plus facilement isolables : α qui précipite et δ qui est issu d'un équilibre simple puisqu'il apparaît dans une zone où rien ne précipite et où le glutathion se trouve sous une forme ionisée unique L^{3-}. On a cherché à déterminer les formules de ces composés, par l'analyse élémentaire dans le cas α et par l'étude de mélanges à concentration en Cu^{2+} variable pour δ.

1. Détermination du rapport cuivre/glutathion dans le composé α. — Le précipité bleu roi α ([1]) se forme entre pH 2,5 et 5. On peut donc penser que Cu^{2+} agit sur la forme partiellement neutralisée H_2L^- du glutathion selon :

$$Cu^{2+} + H_2L^- \rightleftarrows CuH_2L^+.$$

l'analyse élémentaire quantitative de cette substance solide fournit les valeurs suivantes des rapports atomiques :

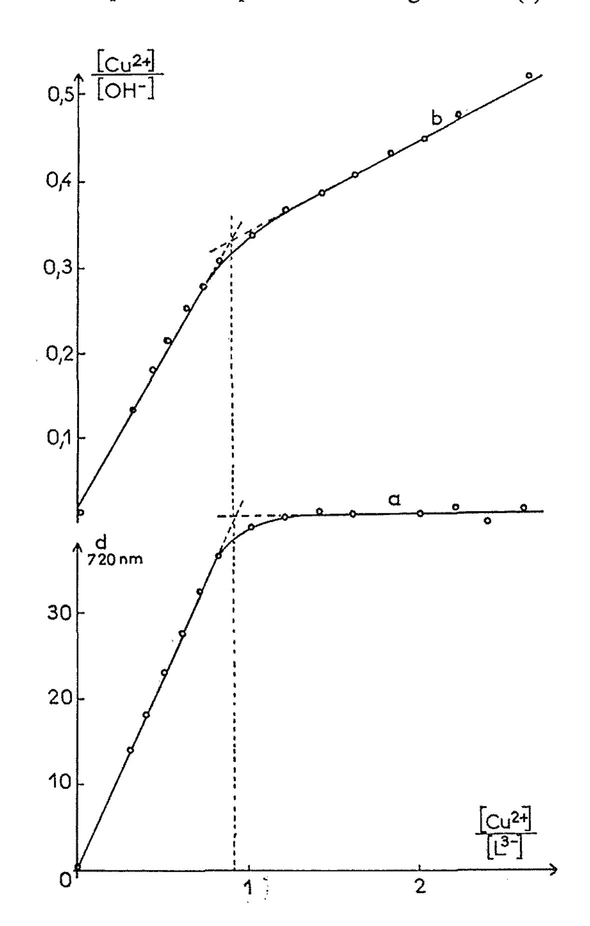
$$H/C = 1{,}76, \qquad N/C = 0{,}30, \qquad S/C = 0{,}108 \qquad \text{et} \qquad Cu/C = 0{,}091.$$

Ainsi peut-on lui attribuer la formule brute : $CuC_{10}H_{18}N_3O_xS$. qui concorde avec $(CuH_2L^+)\,Cl^-$, H_2O soit $CuC_{10}H_{18}N_3O_7SCl$ dont la masse molaire de 423 paraît confirmée par l'analyse qui donne une masse moyenne de 420.

2. Étude du composé δ. — Ce complexe est très soluble et il a été impossible de l'obtenir pur à l'état solide. On a tenté de déterminer sa composition par spectrophotométrie. Une série de seize solutions, à partir de glutathion neutralisé L^{3-} a été préparée. Le chlorure cuivrique a ensuite été introduit en quantités variables et le pH des mélanges a été ajusté sur celui du mélange équimoléculaire en glutathion et cuivre [point R″ de la figure 1 de ([1])]. Durant la période d'attente de l'équilibre (un mois environ) le pH, qui décroît fortement au cours du temps, a été constamment réajusté sur celui du point R″. Dans ces conditions le glutathion est en concentration 10^{-2} M et le sel de fond NaCl en concentration 2M.

Après un mois de contact, les densités optiques des mélanges ont été mesurées pour la longueur d'onde 720 nm en cuve d'épaisseur 1 cm. La courbe obtenue (courbe *a* de la figure) présente une cassure nette au rapport des concentrations molaires $(Cu^{2+})/(L^{3-}) = 0{,}9$.

Au-delà les densités optiques sont constantes; il ne se forme donc aucun autre complexe. En outre, à partir du rapport 0,9 apparaît un précipité qui est très certainement, comme on le verra plus loin, de l'hydroxyde de cuivre. Les spectres des solutions surnageantes sont exactement identiques à celui obtenu pour le mélange de rapport $(OH^-)/(H_3L) = 2,8$ correspondant au point R′ de la figure 1 de (1).



Par ailleurs, en portant $(Cu^{2+})/(OH^-)$ en fonction de $(Cu^{2+})/(L^{3-})$ (courbe *b*) on observe également une cassure à $(Cu^{2+})/(L^{3-}) = 0,9$ correspondant à $(Cu^{2+})/(OH^-) = 0,33$, ce qui redonne $(OH^-)/(L^{3-}) = 2,7$. Ces particularités correspondent à l'existence d'un complexe soluble, avec un rapport cuivre/glutathion égal à l'unité.

Afin de vérifier si le précipité qui apparaît après la formation du complexe est bien de l'hydroxyde de cuivre, nous avons réalisé un essai à blanc reproduisant les mêmes conditions expérimentales que pour le rapport $(Cu^{2+})/(L^{3-}) = 1$, mais sans glutathion. A une solution de cuivre II 10^{-2}M et NaCl 2M des quantités croissantes de Cu^{2+} ont été ajoutées et chaque fois la valeur du pH a été rétablie égale à celle du point R″. Le tableau donne la comparaison des quantités de soude nécessaires à cette opération dans les deux cas (avec ou sans glutathion). Ces résultats montrent bien qu'après obtention du complexe il ne se forme que de l'hydroxyde de cuivre.

TABLEAU

$(Cu^{2+}).10^2$	$(OH^-).10^2$ nécessaire	
	Sans glutathion	Avec glutathion
0,2	3	3,2
0,4	6	6,4
0,6	9	10,1
0,8	11	11,8
1,0	14	13,5

Les deux chélates de glutathion avec le cuivre que nous venons d'étudier et dans lesquels le rapport cuivre-glutathion est égal à l'unité se présentent l'un sous forme soluble, l'autre sous forme insoluble. Les conditions opératoires et principalement le degré de neutralisation initial du glutathion ont une influence importante sur la nature du complexe formé.

(*) Séance du 30 juin 1975.
(1) M. Petit, L. Abello et G. Lapluye, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 255.

Laboratoire de Chimie physique,
Université Paris VII,
2, *place Jussieu,*
75221 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE DE COORDINATION. — *Réactivité d'amines coordonnées au palladium. Synthèse d'un nouveau composé cyclopalladié.* Note (*) de MM. **Jean Dehand** et **Michel Pfeffer**, présentée par M. Fernand Gallais.

L'aniline ($PhNH_2$) et la benzylamine ($PhCH_2NH_2$) coordonnées au palladium dans les complexes de type PdL_2Cl_2 réagissent avec l'acétophénone pour former dans le premier cas un composé de type PdL'_2Cl_2, où L' est le N-phényl acétophénone imide et dans le deuxième cas un composé cyclopalladié $[Pd(C\text{-}N)Cl]_2$ où C-N représente le N-benzyl acétophénone imide coordonné au palladium à la fois par une liaison de coordination $Pd \leftarrow N$ et par une liaison covalente Pd-C.

Nous avons montré récemment [(1), (2)] que des hydrazines N, N disubstituées coordonnées au palladium étaient susceptibles de réagir avec des cétones. Dans le cadre de cette étude nous avons entrepris de préciser la réactivité de l'aniline et de la benzylamine dans les complexes du palladium (II) vis-à-vis de l'acétophénone.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Le *trans* dichloro bis (benzylamine) palladium (II) et le *trans* dichloro bis (aniline) palladium (II) ont été préparés d'après des méthodes décrites dans la littérature [(3), (4)].

I. *Trans* DICHLORO BIS (N-PHÉNYL ACÉTOPHÉNONE IMIDE) PALLADIUM (II). (A). — On chauffe une solution de *trans* dichloro bis (aniline) palladium (II) (1g; 2,75 mmoles) dans 20 ml d'acétophénone (T ~ 100°C) pendant plusieurs heures; la solution devient rouge. Elle est ensuite refroidie et le complexe $Pd(PhNH_2)_2Cl_2$ qui n'a pas réagi précipite. La solution est filtrée et on distille l'acétophénone en excès sous pression réduite. On recueille alors un résidu qui est lavé à l'eau, à l'alcool et à l'éther et séché sous vide. Le composé $Pd(PhN=CMePh)_2Cl_2$ ainsi obtenu se présente sous la forme d'une poudre rouge (250 mg; rendement 16 %).

Analyses % : C 59,2 (60,55); H 4,6 (4,7); N 4,95 (4,75).

II. DI-μ-CHLORO BIS (N-BENZYL ACÉTOPHÉNONE IMIDE-2-C, N) DIPALLADIUM (II). (B). — On chauffe une suspension de 1 g de $Pd(PhCH_2NH_2)_2Cl_2$ (2,55 mmoles) dans 20 ml d'acétophénone à 100°C pendant 2 h. La solution est alors refroidie à 20° puis filtrée. Après avoir distillé l'excès d'acétophénone à 100°C sous pression réduite le résidu est lavé à l'eau, à l'alcool puis au dichlorométhane. Par extraction au soxhlet dans le dichlorométhane on obtient une poudre jaune clair qui est le composé cyclopalladié $[Pd(PhCH_2N=CCH_3C_6H_4)Cl]_2$ (180 mg; rendement 20 %).

Analyses ; Calculé %, C 51,45 (exp. 49,3); H 4,0 (3,85); N 4,0 (4,45).

III. CHLORO (N-BENZYL ACÉTOPHÉNONE IMIDE-2-C, N) PYRIDINE PALLADIUM (II). (C). — A 100 mg (0,285 mmoles) du composé cyclopalladié dimère en suspension dans le dichlorométhane, on ajoute 24 mg (0,3 mmole) de pyridine. On obtient une solution jaune. Le produit cherché précipite sous forme d'une poudre jaune (110 mg; rendement 90 %) après addition d'éther de pétrole.

Analyses % : C 55,95 (55,75); H 4,45 (4,4); N 6,55 (6,85).

RÉSULTATS ET DISCUSSION. — Dans le cas du complexe de l'aniline nous avons observé la réaction suivante :

$$trans\ Pd(PhNH_2)_2Cl_2 + 2\,O{=}C\begin{smallmatrix}Me\\Ph\end{smallmatrix} \rightarrow trans\,Pd(PhN{=}CMePh)_2Cl_2 + 2\,H_2O$$

(A)

La N-phényl acétophénone imide formée est liée au métal par une liaison de coordination : N→Pd.

Dans le cas du complexe de la benzylamine la réaction est :

$$trans\ Pd(PhCH_2NH_2)_2Cl_2 + 2\,O{=}C\begin{smallmatrix}Me\\Ph\end{smallmatrix}$$

$$\rightarrow \frac{1}{2}[Pd(PhCH_2N{=}CMeC_6H_4)Cl]_2 + 2\,H_2O + HCl + PhCH_2N{=}CMePh.$$

(B)

La stéréochimie du complexe est la suivante :

Cl Pd C Me N CH₂ Ph]₂

Le N-benzyl acétophénone imide formé est cette fois lié au métal par une liaison de coordination N→Pd et par une liaison covalente Pd-C d'un carbone en ortho du phényle de l'acétophénone.

Sur la base de résultats publiés antérieurement [1] nous pensons que seul le phényle de l'acétophénone est capable de former une liaison Pd-C.

Le complexe B se prête à des réactions de coupure de pont avec les coordinats à atome donneur du groupe V. Ainsi avec la pyridine, nous observons la réaction suivante :

$$[C\,N\,Pd\,Cl]_2 + 2C_5H_5N \rightarrow 2\ (C\,N)Pd(NC_5H_5)Cl$$

(C)

(C—N = N-phényl acétophénone imide-2-C,N)

Les fréquences infrarouges caractéristiques des différents composés sont données dans le tableau suivant.

La réaction de condensation est ainsi prouvée par la disparition de bandes attribuables à des vibrations impliquant le groupe NH_2, et par l'apparition d'une bande attribuable à la vibration ν(C=N). L'apparition d'une bande vers 720 cm^{-1} pour les composés B et C est la preuve de l'existence d'un cycle aromatique ortho disubstitué [6]. Les fréquences

TABLEAU

Fréquences infrarouges caractéristiques

	ν_{as} (NH)	ν_s (NH)	ν (C−H)	δ (H−N−H)	ν (C = N)	ν (C = C)	γ (CH)	φ (CC)	ν (Pd−C)
Pd($PhNH_2$)$_2$ Cl_2	3 292 F	3 218 F 3 130 F	3 058 m 3 030 f	1 602 TF	–	1 576 TF	767 TF 758 TF 754 ep	691 TF	369 F 336 TF
(A)	–	–	3 060 m	–	1 616 TF	1 593 TF	767 TF 756 TF	700 TF	340 TF
Pd ($PhCH_2NH_2$)$_2$$Cl_2$	3 298 TF	3 238 F	3 032 m 2 980 f	1 546 TF	–	1 576 m 1 568 TF	758 TF	701 TF	363 TF 342 TF
(B)	–	–	3 066 m 3 034 m	–	1 599 TF	1 580 F 1 560 F	756 TF 742 TF 734 TF	717 TF 703 TF 698 TF	335 TF 252 TF
(C)	–	–	–	–	1 604 TF 1 598 TF	1 578 F	761 TF 735 F	722 TF 696 TF	277 F

ν (Pd—Cl) pour le composé B sont la preuve de l'existence de chlores pontés entre deux atomes de palladium ([5]) alors que pour le composé C la valeur unique à 277 cm^{-1} est caractéristique d'un chlore fixé en *trans* du carbone ([5]).

CONCLUSION. — Des auteurs [([7]), ([8])] avaient récemment observé que la liaison C=N du N-phényl benzaldéhyde imide se rompait en présence de sels de palladium (II). Nous avons donc de notre côté, montré que la liaison C=N pouvait au contraire être reformée par action de cétone sur l'aniline ou la benzylamine coordonnée à ce métal contrairement à certains auteurs ([9]) qui considéraient que les amines coordonnées n'étaient pas réactives.

(*) Séance du 7 juillet 1975.

([1]) P. BRAUNSTEIN, J. DEHAND et M. PFEFFER, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 10, 1974, p. 521.
([2]) J. DEHAND et M. PFEFFER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 2782.
([3]) M. PFEFFER, J. DEHAND et P. BRAUNSTEIN, *Spectrochim. Acta*, 30 A, 1974, p. 331.
([4]) J. R. DURIG, R. LAYTON, D. W. SINK et B. R. MITCHELL, *Spectrochim. Acta*, 21, 1965, p. 331.
([5]) J. DEHAND, M. PFEFFER et M. ZINSIUS, *Inorg. Chim. Acta*, 13, 1975, p. 229.
([6]) M. ZINSIUS, *Thèse 3e Cycle*, Strasbourg 1975 et références citées.
([7]) I. JARDINE et F. J. MCQUILLIN, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 459.
([8]) B. N. COCKBURN, D. V. HOWE, T. KEATING, B. F. G. JOHNSON et J. LEWIS, *J. C. S. Dalton*, 1973, p. 404.
([9]) H. BUSCH, *Advan. Chem. Ser.*, n° 37, 1963, p. 1.

Laboratoire de Chimie de Coordination du LA 134,
Université Louis-Pasteur,
B. P. n° 296/R 8
67008 *Strasbourg Cedex.*

CHIMIE STRUCTURALE. — *Phases à sous-réseau de type fluorine dans le système* TeO_2-BiOF. Note (*) de MM. **Georges Meunier** et **Jean Galy**, présentée par M. Henri Moureu.

L'étude chimique et radiocristallographique du système TeO_2-BiOF a permis de mettre en évidence trois phases α, β et γ. Les domaines d'existence et les données cristallographiques de ces phases ont été précisés; dans les trois cas, les réseaux cristallins présentent un sous-réseau de type fluorine. Les phases α et β cristallisent dans le système cubique, la phase γ dans le système rhomboédrique.

L'étude des systèmes TeO_2-BiOF (M = Ti, Sn, Hf, Zr) [(1) et (2)] révélait l'existence de phases MTe_3O_8, cubiques, dont la structure cristalline dérivait de la fluorine. L'investigation du système TeO_2-BiOF a permis de compléter cette nouvelle famille structurale.

Étude chimique et radiocristallographique du système TeO_2-BiOF. — L'oxyde TeO_2 est un produit commercial. L'oxyfluorure de bismuth est préparé par réaction à 700°C en tube d'or scellé d'un mélange en quantités égales d'oxyde Bi_2O_3 et de fluorure BiF_3. BiF_3 préalablement obtenu par action d'une solution d'acide fluorhydrique à 40 % sur le sesquioxyde Bi_2O_3 selon la méthode décrite par Aurivillius (3) était ensuite chauffé quelques heures à 200°C sous gaz fluorhydrique afin d'éliminer d'éventuelles traces d'eau.

L'étude du système TeO_2-BiOF a été effectuée à 650°C en tube d'or scellé. Si x est la fraction molaire de BiOF dans le mélange réactionnel [x = BiOF/(TeO_2+BiOF)], l'équation rendant compte des différentes compositions comprises entre TeO_2 et BiOF s'écrit : $Bi_x\,Te_{1-x}\,O_{2-x}\,F_x$.

L'analyse radiocristallographique a permis de mettre en évidence trois phases, dont les domaines d'existence sont séparés par des domaines biphasés : $0{,}25 \leqq x \leqq 0{,}65$ phase α cubique, $0{,}73 \leqq x \leqq 0{,}77$ phase β cubique et $0{,}80 \leqq x \leqq 0{,}95$ phase γ rhomboédrique.

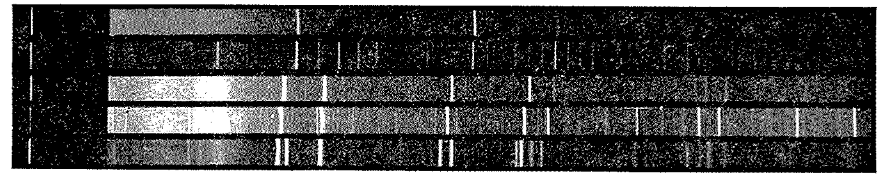
I. *Phase* α. — Toutes les tentatives pour obtenir un monocristal de cette phase ont échoué. Cependant, une certaine analogie entre les spectres de diffraction X de $BiTe_3O_7F$ (x = 0,25) et de $TiTe_3O_8$ (cubique, a = 10,956 Å) permet de penser que ces deux phases ont des structures voisines, sans pour cela conclure à une isotypie (*fig.*). Le spectre X de $BiTe_3O_7F$ a été indexé dans le système cubique, mode centré, avec un paramètre $a = 11{,}427 \pm 0{,}003$ Å. Le groupe spatial I a 3 des phases MTe_3O_8 a été retenu. La densité mesurée, $d = 6{,}40 \pm 0{,}04$, est en bon accord avec la densité calculée (d_x = 6,44) pour huit motifs $BiTe_3O_7F$ par maille.

II. *Phase* β. — L'examen du diffractogramme d'une poudre de composition $Bi_3TeO_5F_3$ (x = 0,75) ne permet de déceler que que'ques raies très intenses correspondant au spectre caractéristique d'une maille de type fluorine. L'examen approfondi de spectres, obtenus à l'aide d'une chambre de Guinier-Hägg, révèle la présence d'un grand nombre de raies supplémentaires très faibles (*fig.*). Une étude sur monocristal a permis de lever toute ambiguïté.

Des monocristaux ont été préparés par fusion à 700°C et refroidissement lent d'une poudre de composition $Bi_3TeO_5F_3$. Les diagrammes de Bragg et de Weissenberg montrent un triplement du paramètre de la maille fluorine dans les trois directions cristallographiques.

$Bi_3TeO_5F_3$ cristallise dans le système cubique; le paramètre $a = 17{,}307 \pm 0{,}005$ Å implique une maille particulièrement volumineuse. Les conditions d'existence relevées $(h+k,\ k+l,\ (h+l) = 2\,n)$ pour les réflections $h\,k\,l$, correspondent aux groupes spatiaux F 2 3, F m 3, F 4 3 2, F $\bar{4}$ 3 m et F m 3 m.

La densité mesurée, $d = 7{,}67 \pm 0{,}05$, est compatible avec la densité calculée ($d_x = 7{,}72$) pour 27 motifs $Bi_3TeO_5F_3$ par maille.



A = CaF_2; B = $TiTe_3O_8$; C = $BiTe_3O_7F$; D = $Bi_3TeO_5F_3$; E = $Bi_9TeO_{11}F_9$

III. *Phase* γ. — *a. Mise en évidence d'un sous-réseau fluorine.* — Nous remarquons sur la figure que les raies intenses du spectre X d'une poudre de composition $Bi_9TeO_{11}F_9$ ($x = 0{,}90$) correspondant à une légère déformation d'un sous-réseau de type fluorine. Les raies intenses dédoublées peuvent être indexées dans le système rhomboédrique avec une maille voisine de celle de CaF_2 : $a = 5{,}763$ Å et $\alpha = 91{,}34°$. A cette maille rhomboédrique correspond une maille hexagonale trois fois plus grande : $a = 8{,}245$ Å et $c = 9{,}745$ Å.

b. Système cristallin, dimensions de la maille, groupes spatiaux. — Afin de pouvoir indexer le spectre caractéristique de cette phase, avec notamment toutes les raies faibles, une étude sur monocristal a été entreprise. Les cristaux d'un blanc laiteux, donnent des taches de diffraction floues, peu visibles, caractéristiques de paracristaux.

Malgré les difficultés inhérentes au paracristal étudié, la symétrie, les paramètres et les groupes spatiaux possibles ont été précisés à l'aide d'une chambre de précession pour la composition $Bi_9TeO_{11}F_9$.

TABLEAU

Constantes cristallographiques de $BiTe_3O_7F$, $Bi_3TeO_5F_3$ *et* $Bi_9TeO_{11}F_9$

	$BiTe_3O_7F$	$Bi_3TeO_5F_3$	$Bi_9TeO_{11}F_9$
Symétrie	cubique	cubique	rhomboédrique
Paramètres (Å)	$a = 11{,}427 \pm 0{,}003$	$a = 17{,}307 \pm 0{,}005$	$a = 12{,}368 \pm 0{,}009$ $c = 9{,}745 \pm 0{,}009$
Groupes spatiaux	I a 3	F 2 3, F m 3, F 4 3 2, F $\bar{4}$ 3 2, F m 3 m	s P 3, P $\bar{3}$, P 3_1 2, P 3_2 1 P 3 m 1, P 3 1 m, P $\bar{3}$ 1 m, P $\bar{3}$ m 1
d	6,40 ± 0,04	7,67 ± 0,05	8,96 ± 0,07
d_x	6,44	7,72	9,09
Z	8	27	3

La phase γ cristallise dans le système rhomboédrique, la maille hexagonale correspondante ayant les paramètres suivants : $a = 12{,}368 \pm 0{,}009$ Å et $c = 9{,}745 \pm 0{,}009$ Å. Le paramètre a du sous-réseau est multiplié par 3/2 et le paramètre c est conservé.

L'absence d'extinction systématique entraîne un grand nombre de groupes spatiaux possibles : P 3, P 3_1 2, P 3_2 1, P 3 *m* 1, P 3 1 *m*, P $\bar{3}$ 1 *m* et P $\bar{3}$ *m* 1. Ces données permettent d'indexer le spectre X de poudre de $Bi_9TeO_{11}F_9$. La densité mesurée, $d = 8{,}96 \pm 0{,}07$, implique trois motifs $Bi_9TeO_{11}F_9$ par maille ($d_x = 9{,}09$).

Les données cristallographiques des trois phases α, β et γ, isolées dans le système TeO_2-BiOF, sont récapitulées au tableau. La présence dans les spectres X des trois phases d'un très fort sous-réseau de type fluorine a rendu délicate la délimitation de leurs domaines d'existence; ce dernier caractère peut être raisonnablement lié au fait que le dioxyde TeO_2 et l'oxyfluorure BiOF comportent des éléments, Te+IV et Bi+III, caractérisés par la présence de paires électroniques non liées [4].

(*) Séance du 7 avril 1975.

(1) J. Galy et G. Meunier, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1249.
(2) G. Meunier et J. Galy, *Acta Cryst.*, B 27, 1971, p. 602.
(2) B. Aurivillius, *Acta Chem. Scand.*, 9, 1955, p. 1206.
(4) J. Galy, G. Meunier, S. Andersson et A. Astrom, *J. Solid State Chem.*, 1, 1975, p. 86.

Laboratoire de Chimie du Solide,
Université Bordeaux I,
33405 *Talence.*

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Influence de la polychromaticité du rayonnement primaire excitateur sur la fluorescence des éléments légers et semi-légers. Pouvoir monochromateur des fondants dans le cas de mise en solution solide.* Note (*) de M. **Renaud Vié Le Sage**, présentée par M. Jean Wyart.

La fluorescence des éléments légers et semi-légers (du titane au sodium) excitée à l'aide d'une source scellée à anticathode de chrome est due pour partie aux raies caractéristiques du chrome et pour partie au spectre de freinage polychromatique (Bremsstrahlung). Nous étudions l'importance relative de cette dernière contribution et ses répercussions analytiques.

RAPPEL. — L'intensité de fluorescence d'un élément A, à la concentration C_A dans un échantillon épais P où il ne subit que des absorptions, s'écrit (pour une géométrie 45°/45°) :

(1)
$$I_A = \text{Cte}.C_A \int_{\lambda_0}^{\lambda KA} \frac{\mu_A(\lambda).I(\lambda).d\lambda}{\mu_P(\lambda)+\mu_P(\lambda_A)},$$

où λ_A est la radiation de fluorescence (raie K) et où λ représente, affectée de l'intensité $I(\lambda)$, une composante du spectre continu de freinage compris entre λ_0, fixée par la loi de Duane-Hunt, et $\lambda\, K_A$, discontinuité d'absorption de A. $\mu_A(\lambda)$ est le coefficient d'absorption massique de A pur pour la radiation λ; $\mu_P(\lambda)$ et $\mu_P(\lambda_A)$ sont les coefficients d'absorption massique de l'échantillon respectivement pour λ et λ_A.

POSITION DU PROBLÈME. — Pour les éléments légers et semi-légers, du titane au sodium, dont la fluorescence est excitée à l'aide d'un tube à anticathode de chrome, on peut écrire :

(2)
$$I_A = I_A^c + I_A^{s.c.};$$

où

(3)
$$I_A^c = \text{Cte}.C_A \frac{\mu_A(\lambda_{K\alpha Cr}).[I(\lambda_{K\alpha Cr})+I(\lambda_{K\beta Cr})]}{\mu_P(\lambda_{K\alpha Cr})+\mu_P(\lambda_A)}$$

est la contribution à la fluorescence de A des raies caractéristiques du chrome évaluée en affectant à CrK_α les intensités cumulées de CrK_α et CrK_β [1], et où

(4)
$$I_A^{s.c.} = \text{Cte}.C_A \int_{\lambda_0 \lambda\, K\neq\alpha\, Cr,\; K\neq\beta\, Cr}^{\lambda KA} \frac{\mu_A(\lambda).I(\lambda).d\lambda}{\mu_P(\lambda)+\mu_P(\lambda_A)}$$

est la contribution du spectre de freinage.

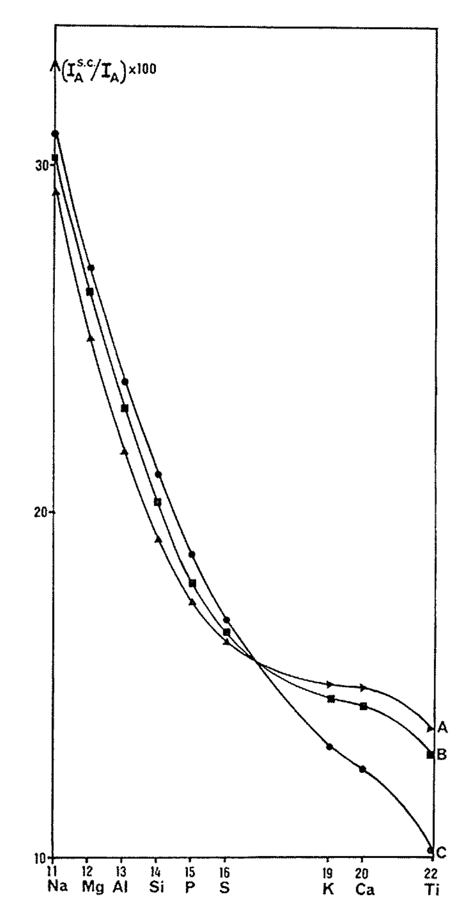
Connaissant la distribution spectrale du tube de chrome [2] et les coefficients d'absorption massique des différents éléments [3], nous avons calculé les valeurs de I_A^c et $I_A^{s.c.}$ correspondant à la fluorescence de neuf éléments purs, de neuf oxydes purs de ces éléments (TiO_2, CaO, K_2O, SO_3, P_2O_5, S_iO_2, Al_2O_3, MgO, Na_2O) et des solutions solides de ces oxydes dans du tétraborate de sodium (dilution 1/9).

RÉSULTATS. — Malgré la proximité des raies caractéristiques du chrome, le spectre continu joue un rôle important dans la fluorescence des éléments (*fig.*).

La contribution du spectre de freinage à la fluorescence totale, de l'ordre de 10 % pour le titane, va croître au fur et à mesure que les discontinuités d'absorption des

éléments s'éloignent des raies caractéristiques émises par l'anticathode pour atteindre environ 30 % dans le cas du sodium.

On constate, en particulier pour les éléments les plus légers, que la dilution des éléments par l'oxygène dans les oxydes et par le recours à un fondant n'affecte pas sensiblement cette contribution : l'intensité de la raie caractéristique et celle due au



Importance relative de la fluorescence due au spectre de freinage de l'anticathode de chrome en fonction du numéro atomique de l'élément fluorescent.

(A) Élément pur; (B) Oxyde pur; (C) Solution solide de l'oxyde dans le borax (dilution 1/9).

spectre continu sont modulées dans des proportions voisines par les différents conditionnements physiques. Tout au plus peut-on noter que les écarts sont de sens contraire selon qu'il s'agit des éléments les plus lourds (Ti, Ca, K) ou les plus légers (S à Na) et que, ainsi que le montre la figure, la dilution va légèrement privilégier chez ces derniers le rôle du spectre continu.

Cette particularité doit être attribuée au fait que dans un cas, pour les éléments les plus légers, la partie du spectre continu constituée de longueurs d'ondes supérieures à CrK_α est proportionnellement moins affectée par la dilution que la partie du spectre

d'énergie supérieure à la raie caractéristique du chrome alors que c'est le contraire qui se produit pour les éléments les plus lourds.

CONSÉQUENCES ANALYTIQUES. — La mise en œuvre d'une méthode mathématique de correction des effets interéléments basée sur la détermination de coefficients d'influence du type :

$$C_i = R_i [1 + \sum_{j \neq i} \alpha_{ij} C_j], \tag{5}$$

où α_{ij} représente le coefficient d'influence d'un élément interférent j sur l'élément fluorescent i implique la prise en compte de la flexibilité des coefficients [(5), (6), (7)] :

$$\alpha_{ij} = f(c_i). \tag{6}$$

Cette variation, imputable lorsqu'il n'y a que des phénomènes d'absorption à la nature polychromatique du rayonnement primaire, est évidemment une source de complications sur le plan analytique. Ainsi pour un mélange binaire Ti-K lorsque la concentration en titane varie de 10 à 90 % la contribution du spectre continu à la fluorescence totale de cet élément passe de 9,7 à 12,6 % (soit une variation relative de 19 %) entraînant une variation relative du coefficient α_{TiK} de plus de 10 % (de 0,60 à 0,67). Par contre à la mise en solution de binaires TiO_2-K_2O dans du borax (dilution 1/9), correspond, pour une même gamme de concentrations, une variation de 9,6 à 10,1 % de l'importance de la fluorescence du titane due au spectre continu (2,5 % en valeur relative) et de 0,306 à 307 de α_{TiK} (0,16 % en valeur relative). On peut donc admettre dans ce dernier cas qu'il existe une même longueur d'onde « utile » équivalente pour toutes les concentrations (4) et que le coefficient d'influence peut être considéré comme constant.

Peu importe donc, du point de vue analytique, que la dilution favorise ou non la composante polychromatique de l'excitation primaire; ce qui importe est qu'elle la rende pratiquement constante (8) et que l'on puisse conférer aux fondants un certain pouvoir monochromateur qui constituera un facteur de simplification dans la mise en œuvre d'une méthode mathématique de correction des effets inter-éléments.

(*) Séance du 7 juillet 1975.

(1) R. VIÉ LE SAGE, 3e *Colloque international sur les méthodes analytiques par rayonnement* X, Nice, France, 1974 (Preprints 198).
(2) J. V. GILFRICH et L. S. BIRKS, *Anal. Chem.*, 40, 1968, p. 1077.
(3) R. THEISEN et D. VOLLATH, *Tables des coefficients d'atténuation massique des rayons* X. Verlag Stahleisen M.B.H., Dusseldorf, 1967.
(4) R. TERTIAN, *Thèse*, Paris, 1972.
(5) R. TERTIAN, X-*Ray Spectrom.*, 2, 1973, p. 95.
(6) R. TERTIAN, X-*Ray Spectrom.*, 3, 1974, p. 102.
(7) R. VIÉ LE SAGE, X-*Ray Spectrom.*, 1975 (à paraître).
(8) R. TERTIAN, X-*Ray Spectrom.*, 4, 1975, p. 52.

Laboratoire de Chimie minérale
associé au C. N. R. S.,
Université Paris VII,
2, *place Jussieu,*
75005 *Paris.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Évolution du molybdate de nickel, catalyseur d'oxydation du méthanol.* Note (*) de MM. **Hervé Baussart, René Delobel, Gaëtan François** et **Jean-Marie Leroy**, transmise par M. Georges Champetier.

Cette étude définit la relation entre la sélectivité du molybdate de nickel, catalyseur d'oxydation du méthanol en formaldéhyde et les transformations du solide en présence des gaz partenaires.

Le molybdate de nickel $NiMoO_4$ est obtenu par traitement thermique à 500°C du précipité, résultant de l'action à 70°C de l'ammoniaque 3 M sur une solution de paramolybdate d'ammonium et de nitrate de nickel en proportions stœchiométriques ([1]). Les mesures d'activité et de sélectivité du catalyseur sont effectuées au micro-réacteur pulsé-chromatographique dans les conditions opératoires suivantes : 40 mg de $NiMoO_4$, 2,5 % de méthanol dans l'air.

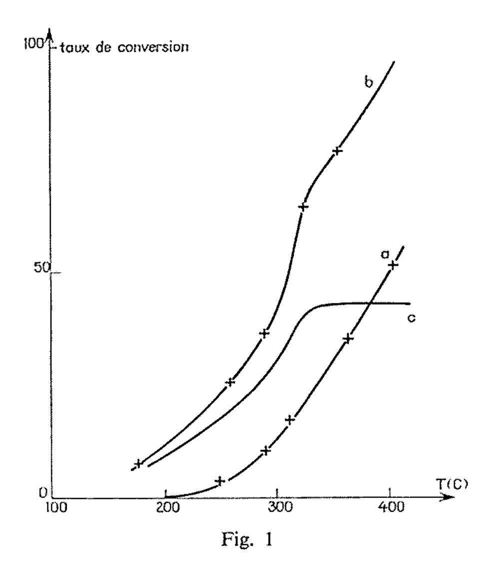


Fig. 1

La figure 1 représente la conversion du méthanol en fonction de la température : taux de conversion thermique τa (*a*), global τb (*b*) et corrigé $\tau c = \tau b - \tau a$ (*c*). La productivité en formaldéhyde est maximale vers 370°C, puis devient inférieure à celle de la réaction thermique (*fig.* 2). Par contre, la quantité d'eau formée est croissante avec la température mais évolue très rapidement au-dessus de 370°C (*fig.* 3).

Nous avons ensuite enregistré le taux de conversion en fonction du nombre d'injections pour différentes températures. A 330°C τb croît jusqu'à la septième injection, puis se stabilise, il en est de même pour les quantités de formaldéhyde et d'eau. Par contre à 400°C, si τb se stabilise toujours à la septième injection, la production de formaldéhyde décroît brusquement dès la troisième injection tandis que la quantité d'eau formée augmente de manière continue.

Cette étude montre que le formaldéhyde subit, aux températures supérieures à 370°C, une oxydation catalytique en CO_2 et H_2O.

L'identité des résultats obtenus par microinjections de mélange N_2-CH_3OH ou air-CH_3OH confirme la participation des oxygènes du solide au mécanisme réactionnel. Le molybdate de nickel est donc susceptible de subir des modifications structurales au

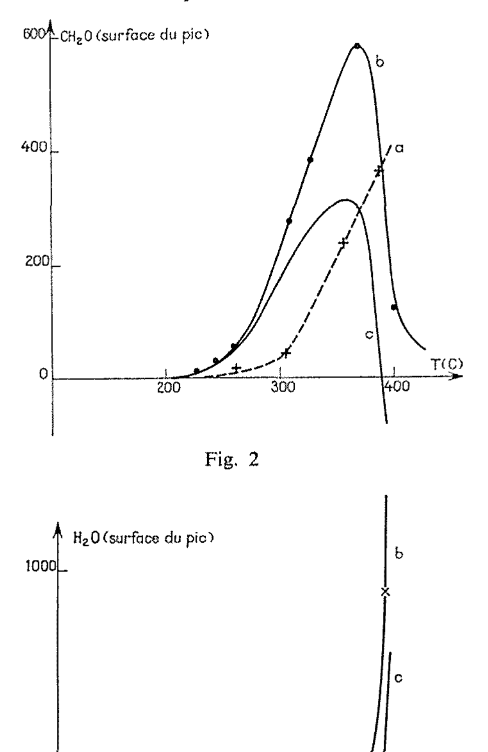


Fig. 2

Fig. 3

cours de la réaction d'oxydation du méthanol. Afin de préciser le phénomène nous avons examiné, par spectroscopie infrarouge, l'évolution du solide en présence des gaz partenaires.

L'échantillon, disposé dans une cellule ([2]), présente aux températures inférieures à 200°C et sous vide de 10^{-3} Torr, un spectre [courbe (*a*), *fig.* 4] à trois maximums d'absorption situés à 965, 870 et 795 cm^{-1} et attribuables respectivement aux vibrations

caractéristiques des liaisons Mo=O et Mo—O—Mo [(3)-(4)]. A partir de 200°C la bande de fréquence 965 cm^{-1} s'élargit, l'intensité du massif diminue et le maximum d'absorption se déplace vers 935 cm^{-1}, valeur atteinte à 270°C [courbe (*b*)]. A cette température nous admettons de l'air dans la cellule, l'intensité du pic augmente mais le maximum se situe toujours à 935 cm^{-1}, seul un épaulement est visible à 965 cm^{-1} [courbe (*c*)].

L'étude est ensuite effectuée sous une pression de 20 Torr de méthanol. A 230°C l'intensité de la zone d'absorption comprise entre 920 et 990 cm^{-1}, s'affaiblit légèrement [courbe (*a*), *fig.* 5]. Le pic à 1 320 cm^{-1} est attribué à la formation de l'espèce Mo<(O)(O)>C=0 (5), il disparaît lors de la mise sous vide de la cellule. A partir de 250°C

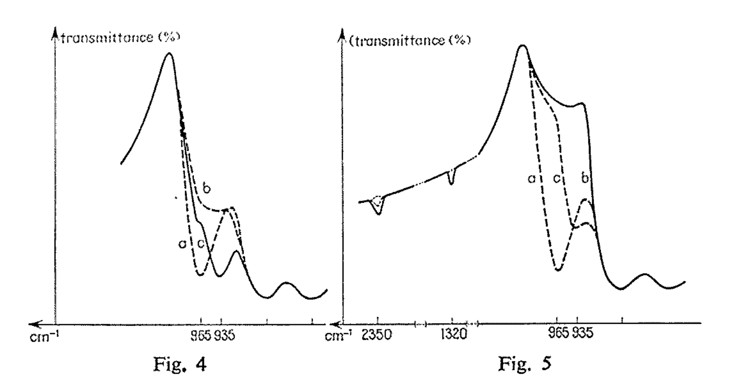


Fig. 4 Fig. 5

l'intensité du massif diminue rapidement et il apparaît une nouvelle bande à 2 350 cm^{-1}, attribuable à la présence de CO_2. Le pic s'efface lorsque le vide est effectué dans l'enceinte. A 270°C la zone d'absorption centrée sur 965 cm^{-1} est pratiquement disparue [courbe (*b*)]. L'admission d'air dans la cellule conduit, comme dans l'étude sous vide, à la réapparition du maximum à 935 cm^{-1} avec un épaulement à 965 cm^{-1} [courbe (*c*)].

Le glissement vers 935 cm^{-1} de la bande relative à la double liaison Mo=O semble lié à la labilisation de cette liaison (6). L'absence du pic caractéristique de MoO_3 à 980 cm^{-1}, montre une évolution du molybdate de nickel différente de celle signalée pour le molybdate de fer dont la réduction conduit à un système polyphasé où figure l'oxyde MoO_3 (7). L'examen par microsonde électronique des catalyseurs usagés indique toujours la présence d'une phase unique, donc au cours de l'oxydation du méthanol, $NiMoO_4$ se transforme en une phase réduite de même rapport Ni/Mo. Les spectres RPE ne présentent pas le signal caractéristique de Mo^{5+}, il faut admettre la réduction de Mo^{6+} en Mo^{4+}.

En conclusion, aux températures inférieures à 370°C $NiMoO_4$ catalyse l'oxydation du méthanol en formaldéhyde ce qui confirme le caractère sélectif de Mo^{6+} (8). Par contre au-dessus de 370°C le molybdate de nickel évolue en présence des gaz partenaires et la phase réduite résultante joue un rôle de catalyseur pour l'oxydation totale en CO_2.

Donc au-delà de 370°C, dans les conditions expérimentales décrites, le nickel au degré d'oxydation +2 ne peut contribuer au maintien de l'état Mo^{6+} à la surface du catalyseur qui, de ce fait, perd toute sélectivité dans l'oxydation du méthanol en formaldéhyde.

(*) Séance du 23 juin 1975.

(1) G. François, *Thèse Docteur Ingénieur*, Lille, 1973.
(2) M. Valdelièvre, G. Dechy et J. M. Leroy, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1179.
(3) G. M. Clark et W. P. Doyle, *Spectr. Acta.*, 22, 1966, p. 1441.
(4) G. G. Barraclough, J. Lewis et R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 3552.
(5) Y. M. Grigor'ev, D. Y. Pozdnyakov et V. N. Filinonov, *Zh. Fiz. Khin.*, 46, 2, 1972, p. 316.
(6) F. Trifiro, P. Centola, I. Pasquon et P. Jiru, *IV th Int. Congress of catal.*, Moscow, 1968, p. 310.
(7) S. Peirs et J. M. Leroy, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 1241.
(8) J. Novakova, P. Jiru et V. Zavadil, *J. catal.*, 17, 93, 1970.

Laboratoire de Catalyse
et Physicochimie des Solides,
École nationale supérieure
de Chimie de Lille,
B. P. n° 40,
59650 *Villeneuve d'Ascq.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et caractérisation d'un pyrochlore non stœchiométrique contenant du bismuth pentavalent.* Note (*) de MM. **Jacques Tréhoux**, **Francis Abraham** et **Daniel Thomas**, présentée par M. Georges Champetier.

L'oxydation, en solution alcaline, du bismuth trivalent par l'hypochlorite de potassium, donne des composés non stœchiométriques de structure pyrochlore de formule générale $K_x Bi_y^{III} Bi_z^{V} O_6$, H_2O_u et de paramètre voisin de 10,9 Å.

Parmi les composés dont la structure dérive de celle de $KSbO_3$, les dérivés du bismuth pentavalent ou bismuthates sont les plus méconnus. L'étude la plus ancienne est due à Scholder et Stobbe [1] : l'oxydation, en solution alcaline, de l'oxyde de bismuth ou d'un sel de bismuth (III), à l'aide d'oxydants divers, conduit à la formation d'un précipité où le bismuth est exclusivement à l'état (V), à condition que la concentration alcaline soit suffisante. Si cette condition n'est pas réalisée, le produit isolé contient également du bismuth trivalent. Zeman [2] indique que le composé ainsi préparé possède un spectre de rayons X différent de celui du bismuthate de potassium $KBiO_3$. Il nous a paru intéressant de reprendre ces travaux, en associant aux techniques d'analyse un examen radiocristallographique afin de tenter de préciser la composition des phases isolées. Cette Note donne les premiers résultats d'une étude limitée pour l'instant aux préparations utilisant une solution d'hydroxyde de potassium peu concentrée.

Une solution acide de nitrate de bismuth à 10 % est ajoutée goutte à goutte à une solution de potasse à 17 %, contenant un excès d'hypochlorite de potassium. Après réaction sous réfrigérant à reflux, pendant deux heures à une température légèrement supérieure à 100°C, le précipité brun obtenu est lavé par décantation jusqu'à disparition des ions chlorure et pH neutre, puis filtré. Le séchage, effectué sur anhydride phosphorique ou sous vide, conduit à un produit dont la masse ne varie pas, même après exposition à l'atmosphère ambiante, à 20°C, pendant trois mois. Il ne contient pas de chlore.

Le bismuth pentavalent est dosé par iodométrie après dissolution du précipité dans une solution chlorhydrique d'iodure de potassium. L'analyse du bismuth, par complexométrie, après réduction par l'eau oxygénée, montre qu'une partie de cet élément est à l'état (III). Enfin, la teneur en potassium est déterminée par spectrophotométrie d'émission de flamme. Les interférences causées par le bismuth ou les anions sont éliminées par addition des quantités appropriées de ces éléments aux solutions d'étalonnage.

Les préparations menées dans les conditions précisées ci-dessus fournissent des produits dont la composition est variable. L'analyse d'un de ces composés donne les résultats suivants, exprimés en pourcentage pondéral d'oxydes :

$$K_2O : 6{,}54\%; \quad Bi_2O_3 : 23{,}94\%; \quad "Bi_2O_5" : 67{,}11\%$$

Le bilan pondéral fait apparaître un déficit qui ne peut être attribué aux seules incertitudes de l'analyse. Il peut être dû à la présence d'eau, à l'état moléculaire ou sous forme d'ions OH^-. L'analyse du solide par spectrographie infrarouge ne fournit pas de réponse nette, malgré la présence vers 3 400 cm^{-1} d'une bande de faible intensité. L'étude thermogravimétrique indique une perte de masse qui prend fin vers 370°C. Le résidu ne contient plus de bismuth pentavalent. Le départ d'oxygène, résultant de la réduction de Bi (V), ne permet pas de rendre compte de la perte de masse observée.

Enfin, la thermolyse sous vide à 400°C confirme la présence d'eau dans les gaz de décomposition.

Le spectre de diffraction X des produits préparés est caractéristique d'un réseau cubique à faces centrées. Dans le cas du composé analysé, le paramètre de la maille vaut a = 10,943 (3) Å. De plus, les extinctions relevées et les intensités observées sont celles de la structure pyrochlore. Dans tous les composés de ce type connus à ce jour, la maille contient huit unités formulaires et le réseau oxygéné octaédrique est complet. La densité mesurée (d = 6,78) conduit donc à attribuer au produit étudié la formule $K_{0,93}Bi^{III}_{0,69}Bi^{V}_{1,80}O_6$, $H_2O_{0,9}$. L'étude de la décomposition thermique, actuellement en cours, pourrait permettre de préciser le mode d'insertion de l'eau dans le composé. Dans les pyrochlores non stœchiométriques $A_{2-x}B_2O_{7-y}$, le réseau B_2O_6 est toujours complet. Il convient donc d'envisager qu'il est, dans notre cas, complété par les cations K^+ ou Bi^{3+}. En raison de l'importance de son rayon ionique, le potassium ne semble pas pouvoir jouer ce rôle. Ce serait donc le bismuth trivalent qui complèterait le réseau octaédrique, malgré la présence du doublet solitaire $6s^2$. L'étude structurale, qui est en cours, devrait apporter une réponse.

L'oxydation de Bi (III) en solution alcaline peu concentrée conduit donc à la formation d'un composé de structure pyrochlore non stœchiométrique. C'est à notre connaissance le premier composé de ce type contenant du bismuth pentavalent. Scholder et Stobbe ([1]) ont noté qu'il n'était pas possible d'éliminer le bismuth trivalent, qu'ils considéraient comme une impureté, par traitement acide du produit. Par contre, la teneur en élément alcalin diminue alors fortement. Il sera donc intéressant d'étudier les possibilités d'échanges d'ions de ces composés.

(*) Séance du 7 juillet 1975.

([1]) R. Scholder et H. Stobbe, *Z. Anorg. und Allg. Chem.*, 247, 1941, p. 392.

([2]) J. Zeman, *Tschermaks Mineral. Petro. Mitt.*, 1, 1950, p. 361.

Laboratoire de Cristallochimie
de l'École Nationale Supérieure
de Chimie de Lille,
B. P. n° 40,
59650 *Villeneuve d'Ascq.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Physisorption de l'hydrogène par les produits d'insertion du potassium dans les carbones imparfaitement organisés.* Note (*) de MM. **Philippe Lagrange** et **Albert Hérold**, présentée par M. Georges Champetier.

Les produits d'insertion du potassium dans les carbones durs ne physisorbent pas l'hydrogène, à l'exception des fibres recuites à haute température. Dans le cas des carbones tendres, la physisorption apporte des données nouvelles sur l'organisation des couches insérées.

Dans une Note précédente, nous avons étudié les propriétés de tamis moléculaire du composé graphite-potassium de second stade KC_{24}, vis-à-vis de l'hydrogène ([1]). Contrairement au composé de premier stade KC_8, les couches insérées ne sont pas compactes,

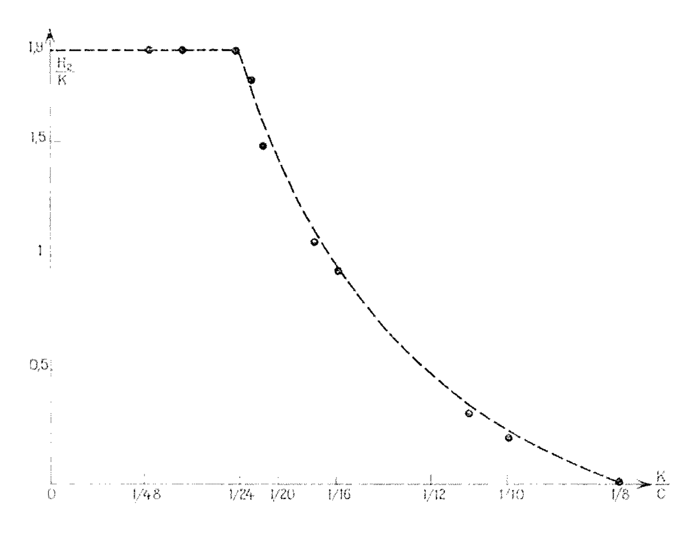


Fig. 1. — Physisorption de l'hydrogène par les produits d'insertion graphite-potassium.

et l'hydrogène moléculaire vient se physisorber dans leurs lacunes, à la température de l'azote liquide. A la saturation, le rapport H_2/K atteint 1,9 : chaque cavité contient alors environ quatre molécules d'hydrogène.

Un mélange parfait KC_x des deux composés KC_8 et KC_{24} contient (x — 8)/16 moles de KC_{24} : la quantité d'hydrogène fixé rapportée au nombre total d'atomes de potassium inséré vaudra donc :

$$\frac{H_2}{K} = 1{,}9\,\frac{x-8}{16}.$$

La courbe de la figure 1 représente les variations du rapport H_2/K en fonction du rapport $K/C = 1/x$ ($8 \leqslant x \leqslant 24$), qui fixe la quantité de métal inséré.

D'autre part, dans les composés de stade plus élevé (KC_{36}, KC_{48}...), la valeur maximale du rapport H_2/K est encore voisine de 1,9. Ceci correspond à la partie horizontale de la courbe de la figure 1 ($x \geqslant 24$).

Les points expérimentaux, correspondant à divers mélanges des composés successifs graphite-potassium, viennent se placer sur la courbe théorique de physisorption. Il en résulte que le passage premier-second stades se fait de façon parfaite : il y a simultanéité du départ d'une couche de potassium sur deux, et de la formation des couches lacunaires. L'étude du phénomène a été étendue à des produits d'insertion du potassium dans des carbones autres que le graphite.

Ceux des carbones non graphitisables [carbone vitreux V 25 ([4]), coke d'anthracite recuit à 1 650°C, cokes de saccharose de HTT 2 000 et 1 000°C], et de stade voisin de 2, sont incapables de physisorber l'hydrogène à 77K. Un tel comportement indique, ou que

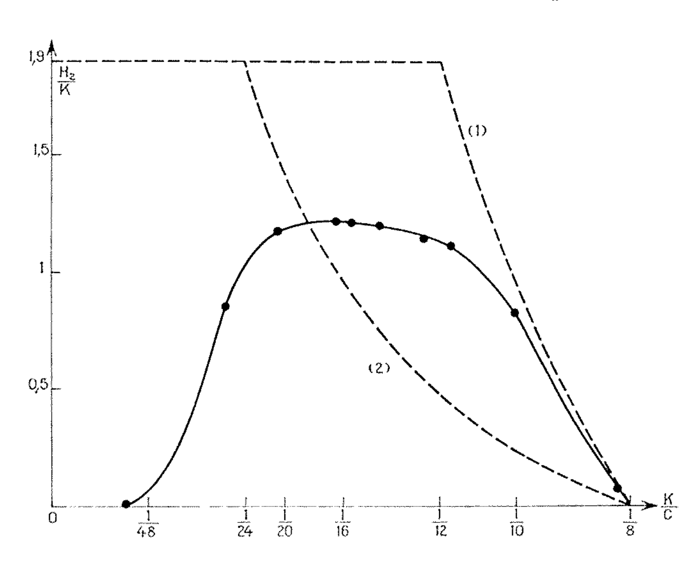


Fig. 2. — Physisorption de l'hydrogène par les produits d'insertion coke de pétrole 1 250°C - potassium. (1) Comportement théorique d'un mélange KC_8-KC_{12} (premier stade non lacunaire - premier stade lacunaire). (2) Comportement du mélange parfait KC_8-KC_{24}.

les couches insérées ne sont pas lacunaires, ou que ces lacunes sont inaccessibles en raison de la texture fortement désorientée des échantillons.

Les fibres de carbone recuites à basse température [AC 34 ([5]) ou VSC ([6])] conduisent à des produits, eux aussi incapables de physisorber l'hydrogène. Par contre, ceux de fibres recuites à haute température [AG18 ([7])] et cependant peu graphitisées, se comportent à la saturation comme le composé KC_{24} du graphite : H_2/K est voisin de 1,9.

Enfin, les composés des carbones graphitisables présentent un comportement tout-à-fait particulier.

Le coke de pétrole recuit à 1 250°C est un carbone tendre non graphitisé. Selon la quantité de potassium inséré, il peut, comme tous les carbones [([2]), ([3])], conduire aux composés de premier stade, de second stade, ou à un mélange des deux ($8 \leqslant C/K \leqslant 24$). La physisorption de l'hydrogène a été étudiée sur des mélanges de teneur variable en potassium.

La figure 2 représente les variations du rapport H_2/K en fonction du rapport K/C. Le composé saturé en potassium ne fixe pas l'hydrogène, mais un léger défaut d'alcalin provoque une sorption massive, bien supérieure à celle correspondant au mélange parfait

KC_8 — KC_{24}, rencontré dans le cas du graphite. Il se rapproche par contre du mélange théorique KC_8 — KC_{12} (premier stade non lacunaire — premier stade lacunaire). Ce comportement semble indiquer la formation précoce de couches lacunaires, précédant partiellement le changement de stade, jusqu'à une composition voisine de C/K = 18. Au-delà, la quantité d'hydrogène sorbé diminue, pour s'annuler aux très faibles teneurs en potassium. Il semblerait donc que toutes les cavités ne soient pas accessibles au gaz.

Ces deux phénomènes sont antagonistes :

— Le premier, prépondérant aux fortes teneurs en potassium, tend à accroître la capacité du tamis par l'apparition de sites très nombreux.

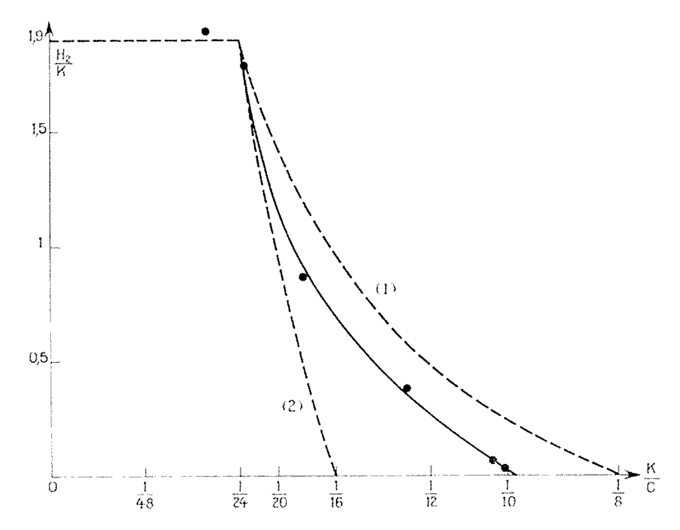


Fig. 3. — Physisorption de l'hydrogène par les produits d'insertion coke de pétrole 2 000°C - potassium. (1) Comportement du mélange parfait KC_8-KC_{24}. (2) Comportement théorique d'un mélange KC_{16}-KC_{24} (second stade non lacunaire - second stade lacunaire).

— Le second, qui prédomine aux faibles teneurs, tend bien sûr à affaiblir cette capacité.

Le coke de pétrole recuit à 2 000°C est déjà partiellement graphitisé. Son composé saturé en potassium, non lacunaire, ne fixe pas l'hydrogène. Et, il faut un très large défaut en potassium (C/K # 10) pour qu'apparaisse la physisorption (*fig.* 3). Lorsque le taux de potassium inséré décroît, la quantité d'hydrogène sorbé croît, pour atteindre un rapport H_2/K voisin de 1,9 à la composition KC_{24}.

Les sites sont donc cette fois tous accessibles à l'hydrogène. Mais il n'y a pas non plus simultanéité entre la formation des lacunes et le changement de stade; l'ordre est maintenant inversé : il apparaît un retard à la naissance des cavités, succédant partiellement au changement de stade.

Parmi les produits d'insertion des carbones durs, ceux des fibres ont un comportement particulier, qui semble annoncer déjà les composés des carbones tendres. Recuits à basse température, les uns ne physisorbent pas, et les autres présentent des sites partiellement inaccessibles (parenté avec les composés des carbones durs). Mais, recuits à haute température, ils se rapprochent les uns et les autres des composés du graphite.

En fin de compte, la physisorption de l'hydrogène permet une exploration des processus de passage du premier au second stade des composés cokes de pétrole-potassium, beaucoup plus fine qu'une étude radiocristallographique. Elle pourra être utilisée dans d'autres cas.

(*) Séance du 7 juillet 1975.

(1) P. LAGRANGE, A. METROT et A. HÉROLD, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 765.
(2) B. CARTON et A. HÉROLD, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 792.
(3) B. CARTON et A. HÉROLD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 521.
(4) Carbone vitreux du « Carbone-Lorraine » - HTT = 2 500°C.
(5) Fibres ex-polyacrylonitrile du « Carbone-Lorraine » - HTT = 1 200°C.
(6) Fibres ex-viscose du « Carbone-Lorraine » - HTT = 1 100°C.
(7) Fibres ex-polyacrylonitrile du « Carbone-Lorraine » - HTT = 2 800°C.

Laboratoire de Chimie du Solide
associé au C. N. R. S. n° 158,
Service de Chimie minérale appliquée,
Case Officielle n° 140, 54037 *Nancy Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Caractéristiques physico-chimiques spécifiques de quelques bases de Schiff.* Note (*) de M. **Abderrezzak Mesli**, Mlles **Aïcha Ali-Bey** et **Kaïssa Abdmeziem**, présentée par M. Georges Champetier.

Étude du comportement polarographique, de l'hydrolyse et de la basicité de quelques bases de Schiff caractéristiques.

Cette Note décrit quelques caractéristiques physico-chimiques spécifiques des trois bases de Schiff **1**, **2** et **3** :

$$C_6H_5CH{=}NC_6H_4X \qquad \eta^5{-}C_5H_5Fe\,\eta^5{-}C_5H_4N{=}CHC_4H_3S$$

1 : X = *p* Cl; **2** : X = *m* NO_2 **3** : $C_4H_3S = \alpha$ thienyl

Les bases **1** et **2** ont été choisies pour apporter des jalons convenablement situés dans l'échelle des σ pour l'établissement de corrélations entre les paramètres de Hammett et les constantes de vitesses dans les différentes zones de pH que nous avons définies antérieurement (1). La base **3**, dérivée de la ferrocénylamine, a été étudiée plus en détail car la morphologie de sa courbe d'hydrolyse apparaît unique parmi toutes les bases de Schiff étudiées à ce jour (2).

L'hydrolyse des dérivés **1** et **2** a été suivie dans une zone de pH comprise entre 4 et 14 par dosage polarographique selon la méthode déjà décrite [(3), (4)].

L'évolution morphologique du polarogramme d'une solution de dérivé méta nitré **2** en cours d'hydrolyse apparaît spécifique. Pour les bases de Schiff isomères qui portent un substituant NO_2 en méta ou en para sur le reste benzal, la vague caractéristique du groupe NO_2 de la base de Schiff est confondue avec celle du groupe NO_2 de l'aldéhyde correspondant qui apparaît en cours d'hydrolyse [(5), (6), (7)].

Le cas du dérivé **2** apparaît sensiblement différent. La vague (A) du groupe NO_2 de la base de Schiff (*fig. a*) n'est plus confondue avec celle (B) du groupe NO_2 de la métanitroaniline qui résulte de l'hydrolyse. Cette différenciation s'interprète facilement en considérant les effets électroniques relatifs dans les deux couples :

$$NO_2C_6H_4\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}}{=}NC_6H_5 \qquad \text{et} \qquad NO_2C_6H_4\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}}{=}O$$

d'une part,

$$C_6H_5\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}}{=}NC_6H_4NO_2 \qquad \text{et} \qquad NO_2C_6H_4NH_2$$

d'autre part.

Dans le premier cas les deux effets sont du même type ($-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}}{=}A$). Dans le deuxième cas ces deux effets sont structurellement différenciés par l'état d'hybridation de l'azote dans les groupes substituants (respectivement $-N{=}B$ et $-NH_2$). Il est possible que

cette différenciation soit encore exaltée par des effets stéréoélectroniques dus aux variations d'interactions $\pi-\pi$ ou $n-\pi$ entre les deux cycles aromatiques et les électrons π et n du groupe imine. Cette différenciation apporte une deuxième caractéristique analytique, pour suivre la vitesse d'hydrolyse du dérivé **2**. Nous avons

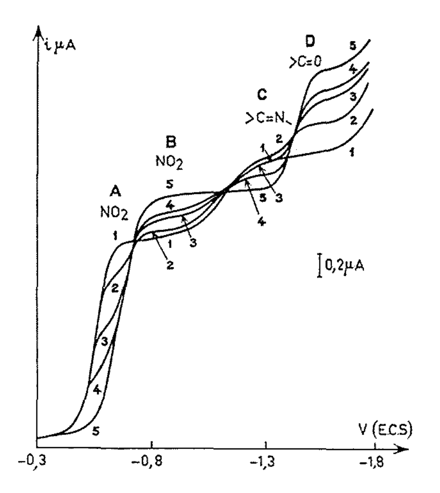


Fig. *a*. — Évolution cinétique d'une solution hydrométhanolique de l'imine **2** ; temps t mesuré au palier (A) : (1) : $t = 1$ mn ; (2) : $t = 30$ mn ; (3) : $t = 74$ mn ; (4) : $t = 134$ mn : (5) : $t = 1\ 103$ mn.

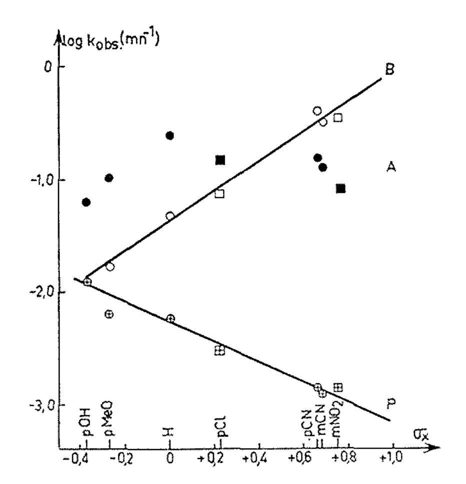


Fig. *b*. — Corrélations entre les constantes de vitesse d'hydrolyse et les constantes σ_X pour la série des imines $C_6H_5CH = NC_6H_4X$: ○, □ : pH 13,50; ●, ■ : pH 7,50 ; ⊕, ⊞, : zone P.

vérifié que la constante de vitesse obtenue en utilisant la mesure de la hauteur de la vague (C) du groupe $\rangle C=N-$ est identique à celle obtenue au départ de la vague (A) du groupe NO_2.

La figure *a* indique l'évolution des polarogrammes relevés sur la solution en cours d'hydrolyse pour l'imine **2** à pH 8,70.

La figure *b* groupe l'ensemble des résultats cinétiques obtenus antérieurement pour différentes bases et pour les deux bases **1** et **2**. Les données relatives à ces deux bases jalonnent correctement les deux droites de corrélations en zone de catalyse basique ($\rho_B = 1{,}50$) et en zone de palier basique ($\rho_P = -0{,}90$). Mais ces mêmes données confirment l'absence de toute corrélation dans la zone de catalyse acide où il y a compétition entre plusieurs mécanismes [4].

La vitesse d'hydrolyse de l'imine **3** dérivée de la ferrocénylamine avait déjà été étudiée à divers pH pour T = 30°C. Nous avons retrouvé à 25 et 33°C la caractéristique essentielle de cette base : existence d'un maximum accessible dans les courbes $\log k_{obs} = f(\mathrm{pH})$ situé vers pH 3. Il apparaît de plus que les portions de courbes relatives à chacune des températures étudiées se croisent dans la zone de catalyse acide (3 < pH < 7). Ce phénomène traduit très certainement l'existence de deux mécanismes concurrents ayant des coefficients de température nettement différenciés (attaques déterminantes de H_2O et de $OH^{\ominus}$ sur l'imine protonée : $H_2O + \rangle C=\overset{\oplus}{N}H-$ et $OH^{\ominus} + \rangle C=\overset{\oplus}{N}H-$). Nous avons enfin déterminé le pK apparent de l'acide conjugué de la base **3** ($Fc-\overset{\oplus}{N}H=CHC_4H_3S$) aux trois températures indiquées (respectivement 3,50, 3,15 et 2,85 à T = 25, 30 et 33°C). On en déduit l'enthalpie de dissociation de l'acide : $\Delta H = 36\ \mathrm{kcal.mole^{-1}}$.

Cette valeur est relativement plus élevée que celles obtenues pour les cations iminiums non métallocéniques [[8], [9]].

(*) Séance du 9 juin 1975.

(1) A. Mesli, J. P. Montheard et J. Tirouflet, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1233.
(2) A. Mesli et J. Tirouflet, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 1541.
(3) A. Mesli, *Thèse*, Université d'Alger, 1973, p. 36.
(4) A. Mesli, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).
(5) A. Mesli et J. Tirouflet, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 838.
(6) A. Mesli, *Thèse de 3e Cycle*, Université d'Alger, 1968, p. 21.
(7) A. Mesli, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, *n°* 9-10, p. 2129.
(8) F. Souil, *Thèses*, Université de Poitiers, *n° d'ordre* 64, 1967, p. 30.
(9) R. K. Chaturvedi et E. H. Cordes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 1230.

A. M. :
Institut de Chimie,
Université d'Oran,
La Sénia, Algérie.

A. A. et K. A. :
Département de Chimie,
Faculté des Sciences,
Alger-Algérie.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Pyrrolidine-1 yl-3 benzo [b] furanne, -thiophène et -sélénophène : réactivité comparée en tant qu'énamines.* Note (*) de MM. **Jean Weber** et **Pierre Faller**, transmise par M. Georges Champetier.

Dans leurs réactions avec les halogénures et oléfines activés, l'anhydride acétique et le chlorure de méthane sulfonyle, les pyrrolidine-1 -yl-3 benzo [*b*] furanne, -thiophène et sélénophène présentent certaines analogies avec les énamines (C substitution), sans toutefois conduire à d'éventuels cycloadduits intermédiaires. Le caractère d'énamine, directement fonction de la nature de l'hétéroatome, est le plus prononcé pour le dérivé benzofurannique mais beaucoup moins net pour le dérivé sulfuré.

La préparation et les propriétés spectroscopiques des pyrrolidine-1 yl dérivés *a* (X) (X = O, S et Se) étant décrites ailleurs ([1]), nous rapportons ici quelques-unes de leurs propriétés chimiques leur conférant un caractère d'énamines plus ou moins prononcé. Ce dernier a été mis à profit récemment en série oxygénée et sulfurée dans la synthèse de benzo [*b*]-oxépines et -thiépines par addition de l'acétylène dicarboxylate de méthyle sur des amines de type *a* (X) via un dérivé cyclobuténique [([2]), ([3]), ([4])]. On constate cependant que le comportement des amines *a* (X) face aux réactifs classiques de la fonction énamine ne semble pas avoir été examiné de façon systématique. Nous précisons ici les résultats obtenus par action de bromures d'alcoyle, d'oléfines activées, de l'anhydride acétique et du chlorure de méthane sulfonyle. Ces résultats mettent en évidence une nette différence de réactivité, fonction de la nature de l'hétéroatome X.

Le produit de substitution en -2, *b* (X), est formé plus ou moins facilement, la réaction étant généralement quantitative en série oxygénée, plus lente et plus limitée en série sulfurée, alors que le pyrrolidine-1 yl-3 benzo [*b*] sélénophène *a* (Se) présente une réactivité intermédiaire. La facilité d'hydrolyse des amines *b* (X) suit généralement le même ordre, mais elle ne conduit pas nécessairement aux benzocyclanones correspondantes *c* (X) qui, dans certains cas, sont elles-mêmes trop réactives dans les conditions utilisées.

Les bromures d'allyle et de benzyle s'additionnent aux amines *a* (X) avec formation des composés iminium *d* (X) (structure prouvée par RMN). En milieu NaOH dilué ces sels fournissent les amines libres 1 *b* (X) et 2 *b* (X). Seuls les composés oxygénés, 1 *b* (O) et 2 *b* (O), sont aisément hydrolysés (tampon acétique) en cétones *c* (X).

Le composé oxygéné 2 *a* (O) présente un comportement quelque peu particulier : on isole ici, en plus de l'amine 2 *b* (O), le dérivé disubstitué 2 *f* (O) (proportion variant en fonction des conditions réactionnelles). Ce fait peut être interprété de la façon suivante (schéma A) : le sel d'iminium 2 *d* (O), en présence de *a* (O), est transformé partiellement en amine 2 *b* (O); par addition du bromure de benzyle, celle-ci forme le dérivé disubstitué 2 *e* (O). Dans les conditions utilisées ici (lavage par solution alcaline lors de l'extraction) 2 *e* (O) est aisément hydrolysé en la cétone 2 *f* (O) correspondante (F 115°) (caractérisée par analyse et spectrographie) tandis que l'amine 2 *b* (O) n'est pas hydrolysée.

Schéma réactionnel et tableau des composés préparés

a(X) → b(X) - - → c(X) d(X)

Composé préparé	Par action de *a* (X) sur	Conditions opératoires	Rdt (%)	Caractéristiques physiques
A = $-CH_2CH=CH_2$:				
1 *b* (O).................	$CH_2=CH-CH_2Br$	Dioxanne (reflux)	95	Liq. (*)
1 *b* (S).................	»	Acétonitrile (reflux)	50	E_4 165°
1 *b* (Se)................	»	Acétonitrile (reflux)	30	$E_{0,5}$ 115°
A = CH_2-Ph :				
2 *b* (O) (**)............	Ph CH_2-Br	Dioxanne (reflux)	40-50	Liq. (*)
2 *b* (S)..	»	»	55	É$_4$ 226°, F 61°
2 *b* (Se)................	»	»	80	F 65°
A = $-CH_2CH_2COCH_3$:				
3 *b* (O)	$CH_2=CH-C(=O)-CH_3$	EtOH ou éther (−10°)	97	Liq. (*)
3 *b* (S).................	»	»	75	É$_4$ 190°
3 *b* (Se)................	»	»	95	liq. (*)
A = $-CH_2CH_2COOCH_3$:				
4 *b* (O).................	$CH_2=CH-C(=O)-OCH_3$	EtOH (reflux)	95	Liq. (*)
4 *b* (S).................	»	»	Traces	
4 *b* (Se)................	»	EOH (reflux 6 jours)	95	F 39°
A = Ac :				
5 *b* (O).................	$(Ac)_2O$	Dioxanne (reflux)	98	F 73°
5 *b* (S).................	»	»	50	É$_4$ 182°
5 *b* (Se)................	»	»	80	F 65°
A = $-SO_2-CH_3$:				
6 *b* (O).................	CH_3SO_2Cl	Benzène (à froid)	90	F 144°
6 *b* (S).................	»	»	—	Non isolé
6 *b* (Se)................	»	»	—	Non isolé

(*) Isolé par chromatographie sur colonne de silice.
(**) Obtenu en mélange avec composé (2 *f* (O).

Oléfines activées (méthylvinyl cétone, acrylate de méthyle) : avec les vraies énamines elles forment fréquemment des dérivés cyclobutaniques ou pyranniques comme intermédiaires éventuels ([5]) (schéma B).

Avec les amines *a* (X) on obtient certes les produits de substitution 3 *b* (X) et 4 *b* (X), mais aucun dérivé cyclique n'a pu être mis en évidence. La réaction est d'ailleurs difficile en série sulfurée et 4 *b* (S) n'est isolé qu'à l'état de traces. Ce résultat laisse prévoir que des additions de type Michael catalysées par des amines secondaires, intéresseront davantage la 2 H benzo [*b*] furannone-3 que l'hétérocycle sulfuré correspondant.

Schéma A

L'anhydride acétique fournit dans tous les cas l'acétyl-2 pyrrolidinyl-3 dérivé 5 *b* (X); sa facilité de formation varie ici encore dans l'ordre 0 > Se > S. Si le composé sulfuré 5 *b* (S) peut être isolé par distillation sous vide, ses analogues oxygéné et sélénié sont thermiquement trop instables et sont purifiés par chromatographie sur colonne. L'hydrolyse dans cette série conduit non à l'acétyl-cyclanone *c* (X) (A = Ac), mais à la 2 H benzo [*b*] furannone-3 initiale ([1]) par hydrolyse de cette dicétone intermédiaire *c* (X) (réaction aisée en série oxygénée, difficile en série sulfurée et séléniée).

Schéma B

Les chlorures d'acides sulfoniques aliphatiques conduisent avec certaines énamines également à des sulfones cycliques ([6]). Les amines *a* (X) fournissent directement les sulfones ouvertes 6 *b* (X). La réaction n'est aisée qu'en série oxygénée, la sulfone 6 *b* (O) se séparant quantitativement du mélange réactionnel sous forme cristallisée; elle est facilement hydrolysée en 6 *c* (O) (R = SO_2CH_3; F 165°). Dans les deux autres séries les sulfones 6 *b* (S) et

6 *b* (Se) sont effectivement formées mais n'ont pu être isolées du mélange réactionnel de manière satisfaisante.

D'une façon générale il apparaît donc que le pyrrolidine-1 yl-3 benzo [*b*] furanne *a* (O) se comporte très sensiblement comme une vraie énamine tandis que dans l'amine sulfurée *a* (S) le caractère amine tertiaire aromatique est prédominant. Une conclusion analogue se dégage de l'étude de la protonation des amines *a* (X) ([7]).

Les composés préparés ont donné des analyses (C, H, N) satisfaisantes. Leur structure est confirmée par étude infrarouge et RMN.

(*) Séance du 23 juin 1975.

([1]) J. Weber et P. Faller, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1975, p. 783.
([2]) D. N. Reinhoudt et C. C. Kouwenhoven, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 5203.
([3]) D. N. Reinhoudt et C. C. Kouwenhoven, *Rec. Trav. Chim.*, 93/5, 1974, p. 129.
([4]) D. N. Reinhoudt et C. C. Kouwenhoven, *VI Intern. Symposium on Org. Sulphur Chem.* Bangor, 1974.
([5]) *Enamines, Synthesis, Structure and Reactions*, Ed. A. G. Cook, Marcel Dekker, New York, 1969.
([6]) G. Stork et I. J. Borowitz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 313.
([7]) J. Weber, *Thèse de* 3[e] *cycle* (en cours de rédaction).

Université de Metz,
Chimie organique,
Faculté des Sciences,
Ile du Saulcy,
57000 *Metz.*

CHIMIE ORGANIQUE. – *Application de la méthode de synthèse des hétérocycles thiophéniques au moyen de* Na_2S *à la préparation des analogues sulfurés des hydrocarbures aromatiques polycycliques.* Note (*) de MM. **Paul Cagniant** et **Gilbert Kirsch**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs décrivent la synthèse d'analogues sulfurés (et de quelques-uns de leurs dérivés méthylés) des hydrocarbures aromatiques polycycliques des séries phénanthrénique (naphto [1,2-*b*] thiophènes), fluoranthrénique (acénaphto [1.2-*b*] thiophènes), acéphénanthrénique (acénaphto [4.5-*d*] thiophènes), chrysénique (phénanthro [1.2-*b*] thiophènes), benzo [*c*] phénanthrénique (phénanthro [4.3-*b*] thiophènes) et acéchrysénique (acéphénanthro [7.8-*b*] thiophènes) ainsi qu'un des analogues dithiophénique du phénanthrène, le thiéno [3.2-g] [1] benzothiophène.

La méthode récemment décrite (1) de synthèse du noyau thiophénique à partir de diverses cétones est appliquée ici à quelques cétones hydroaromatiques : tétralone-1, méthyl-4 et méthyl-7 tétralones bien connues, oxo-7 tétrahydro-4.5.6.7 benzo [*b*] thiophène (2), acénaphténone et méthyl-3 acénaphténone (3), méthyl-8 oxo-5 tétrahydro-2 *a*.3.4.5 acénaphtène (4), oxo-1 et oxo-4 tétrahydro-1.2.3.4 phénanthrènes bien connus, méthyl-9 oxo-1 tétrahydro-1.2.3.4 phénanthrène (5) et oxo-7 tétrahydro-7.8.9.10 acéphénanthrène (6). Ces cétones, soumises à la réaction de Vilsmeier-Haack, conduisent aux dérivés chloroformylés attendus correspondants (I), (IV), (VII), (IX), (XII), (XV) et (XVIII).

Ces dérivés ont été condensés avec Na_2S, $9H_2O$ dans le DMF, puis avec soit le bromacétate, soit l'α-bromopropionate d'éthyle. Après isolement et traitement des composés intermédiaires [dérivés éthoxy carbonylés en −2 tels que (V *a*) et (XIX *a*) ou ester aldéhydes à chaîne thiosubstituée (1)], on aboutit aux dihydro composés thiophéniques polycycliques attendus avec un rendement moyen de 50 %.

Nous avons ainsi obtenu les composés polycycliques (II *a*, *b*, *c*, *d*,), (V *a*, *b*), (VIII *a*, *b*), (X), (XIII *a*, *b*), (XVI *a*, *b*) et (XIX *a*, *b*, *c*).

L'aromatisation en les hétéro aromatiques polycycliques correspondants a été réalisée, si besoin est, au moyen de la dicyano dichloro quinone (DDQ) dans le dioxanne suivie de purification par chromatographie.

La structure des composés décrits a été vérifiée par analyse centésimale et spectrographies ultraviolette, infrarouge et de RMN.

Description des composés obtenus (12) :

(I *a*) (7), (I *b*) $C_{12}H_{11}OCl$, $É_3$ 139°, paillettes incolores (MeOH), F 27°; (I *c*) $C_{12}H_{11}OCl$, $É_{1,8}$ 143°, huile jaune pâle, $n_D^{20°}$ 1,635 0.

(II *a*) $C_{13}H_{12}S$, $É_{2,5}$ 145°, huile incolore, $n_D^{20°}$ 1,651 3; (III *a*) $C_{13}H_{10}S$, $É_{1,8}$ 155°, huile jaune pâle, $n_D^{20°}$ 1,681 5; picrate $C_{19}H_{13}O_7SN_3$, paillettes orangées (a. a.), F 130°; TNF $C_{26}H_{15}O_7N_3S$, paillettes jaune orangé (a. a.), F 173°.

(II *b*) $C_{13}H_{12}S$, $É_{1,7}$ 140°, huile réfringente, $n_D^{20°}$ 1,641 ; (III *b*) $C_{13}H_{10}S$, $É_{2,1}$ 160° paillettes incolores (MeOH), F 41°; picrate $C_{19}H_{13}O_7SN_3$, paillettes jaune d'or (a. a.), F 154°; TNF $C_{26}H_{15}O_7SN_3$, paillettes orangées (a. a.), F 201°,

(II *c*) $C_{14}H_{14}S$, $É_{2,1}$ 163°, huile jaune, $n_D^{20°}$ 1,634 9; (III *c*) $C_{14}H_{12}S$, huile jaune, $n_D^{20°}$ 1,646 5; picrate $C_{20}H_{15}O_7SN_3$, aiguilles rouge orangé (a. a.), F 153°; TNF $C_{27}H_{17}O_7SN_3$, paillettes rouge orangé (a. a.), F 177°. (II *d*) $C_{14}H_{14}S$, $É_{1,8}$ 148°, huile jaune pâle, $n_D^{20°}$

1,640; (III *d*) $C_{14}H_{12}S$, $É_{1,7}$ 160°, huile jaune $n_D^{20°}$ 1,667 7; TNF $C_{27}H_{17}O_7SN_3$, paillettes orangées (a. a.), F 182°. Dans cette série seul (II) ($R_2=Ri=Rj=H$) a été décrit (8).

(IV) C_9H_7OSCl, paillettes jaunes (MeOH), vésicantes, brunissant rapidement, F 55,5°. (V *a*) $C_{13}H_{12}O_2S_2$, $É_{0,3}$ 203,5–204°, huile brune; acide correspondant $C_{11}H_8O_2S_2$, paillettes beiges (MeOH), F $_{inst.}$ 249°. (V *b*) $C_{10}H_8S_2$, $É_{0,2}$ 130°; paillettes incolores (MeOH), F 45°. (VI) $C_{10}H_6S_2$, $É_{0,4}$ 137°, paillettes incolores (MeOH), F 46°; picrate $C_{16}H_9O_7S_2N_3$, aiguilles jaune d'or (a. a.), F 167°; TNF $C_{23}H_{11}O_7S_2N_3$, paillettes rouge orangé (a. a.), F 191°.

(VII) $C_{14}H_9OCl$, aiguilles jaunes (alcool), F 209°. (VIII *a*) $C_{15}H_{10}S$, paillettes jaune pâle (a), F 90°; picrate $C_{21}H_{13}O_7SN_3$, paillettes grenat (a. a.), F 210°; TNF $C_{28}H_{15}O_7SN_3$, paillettes rouge orangé (a. a.), $F_{inst.}$ 210,5°. (VIII *b*) $C_{16}H_{12}S$, $É_{1,5}$ 202°, paillettes jaune orangé (a), F 80°; picrate $C_{22}H_{15}O_7SN_3$ paillettes rouges (a. a.), F 164°; TNF $C_{29}H_{17}O_7SN_3$, paillettes rouge grenat (a. a.), F 180°. Dans cette série l'hétérocycle fondamental (VIII) ($R_1=R_8=H$) a seul été préparé (9).

(IX) $C_{14}H_{13}OCl$, paillettes beiges (alcool), F 98°; (X) $C_{16}H_{16}S$, $É_{0,5}$ 168°, aiguilles incolores (a), F 77°. (XI) $C_{16}H_{14}SN$, $É_{0,7}$ 187,5°, paillettes jaunes (alcool), F 161° ; TNF $C_{29}H_{19}O_7SN_3$, paillettes grenat (a. a.), $F_{inst.}$ 224,5°.

(XII *a*) Déjà décrit ([10]). (XII *b*) $C_{16}H_{13}OCl$, fines aiguilles jaune soufre (alcool), F 123,5°. (XIII *a*) $C_{17}H_{14}S$, $É_{1,6}$ 220°, huile jaune.

(XIV *a*) $C_{17}H_{12}S$, $É_{0,3}$ 225°, paillettes beiges (a), F 143°; picrate $C_{23}H_{15}O_7SN_3$, paillettes brun rouge (a. a.), F 157°; TNF $C_{30}H_{17}O_7SN_3$, paillettes rouge orangé (a. a.), $F_{inst.}$ 215°. (XIII *b*) $C_{18}H_{16}S$, $É_{0,4}$ 225°, paillettes jaune pâle (a), F 103°, picrate $C_{24}H_{19}O_7SN_3$, paillettes brun foncé (a. a.), F 138°. (XVI *b*) $C_{18}H_{14}S$, paillettes jaune pâle (a), F 150°; picrate $C_{24}H_{17}O_7SN_3$, paillettes rouges (a. a.), F 172°; TNF $C_{31}H_{19}O_7SN_3$, paillettes orangées (a. a.), $F_{inst.}$ 237°.

(XV) $C_{15}H_{11}OCl$, paillettes jaunes (a), F 92°. (XVI *a*) $C_{16}H_{12}S$, $É_{0,8}$ 175°, paillettes jaunes (a), F 68,5°; picrate $C_{22}H_{15}O_7SN_3$, paillettes grenat (a. a.), F 129,5°; TNF $C_{29}H_{17}O_7SN_3$, paillettes rouge grenat (a. a.), F 155°. (XVII *a*) $C_{16}H_{10}S$, paillettes beiges (a), F 95° [préparé par une autre méthode F 91,5-92,5° ([11])]; picrate $C_{22}H_{13}O_7SN_3$, paillettes orangées (a. a.), F 173,5°, [F 170-171° ([11])]; TNF $C_{29}H_{15}O_7SN_3$, paillettes orangées (a. a.), $F_{inst.}$ 224,5°. (XVI *b*) $C_{17}H_{14}S$, $É_{0,8}$ 186°, paillettes beiges (a), F 67°; picrate $C_{23}H_{17}O_7SN_3$, paillettes grenat (a. a.), F 147,5°; TNF $C_{30}H_{19}O_7SN_3$, paillettes rouge brique (a. a.), F 169°. (XVII *b*) $C_{17}H_{12}S$, paillettes incolores (a), F 106,5°; picrate $C_{23}H_{15}O_7SN_3$, paillettes orangées (a. a.), F 164°; TNF $C_{30}H_{17}O_7SN_3$, paillettes orangées (a. a.), $F_{inst.}$ 200°.

(XVIII) $C_{17}H_{13}OCl$, aiguilles jaunes (a), F 143°. (XIX *a*) $C_{21}H_{18}O_2S$, $É_{0,8}$ 260°, paillettes beiges (a), F 157,5°; acide correspondant $C_{19}H_{14}O_2S$, poudre beige clair (a), $F_{inst.}$ 276°. (XIX *b*) $C_{18}H_{14}S$, $É_{0,7}$ 230°, paillettes incolores (a), F 125°; picrate $C_{24}H_{17}O_7SN_3$, paillettes brun foncé (a. a.), F 99,5°; TNF $C_{31}H_{19}O_7SN_3$, paillettes brun rouge (a. a.), $F_{inst.}$ 201°. (XIX *c*) $C_{19}H_{16}S$, $É_{0,8}$ 250°, paillettes jaunes (a), F 149°; TNF $C_{32}H_{21}O_7SN_3$, paillettes brun foncé (a. a.), $F_{inst.}$ 215°. (XX *c*) $C_{19}H_{14}S$, paillettes jaunes (a), F 169°,5; picrate $C_{25}H_{17}O_7SN_3$, paillettes orangées (a. a.), F 168°; TNF $C_{32}H_{19}O_7SN_3$, paillettes rouges (a. a.) $F_{inst.}$ 237°.

(*) Séance du 7 juillet 1975.

(1) P. Cagniant et G. Kirsch, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 35.
(2) P. Cagniant et G. Merle, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1784.
(3) N. Ph. Buu-Hoï et P. Cagniant, *Comptes rendus*, 214, 1942, p. 315.
(4) R. Gruber, D. Cagniant et P. Cagniant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, (à paraître).
(5) W. E. Bachmann et R. C. Edgerton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 2219.
(6) L. F. Fieser et M. Peters, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 4347.
(7) W. Ziegenbein et W. Lang, *Chem. Ber.*, 93, 1960, p. 2743.
(8) S. Hauptmann et E. M. Werner, *J. für Prakt. Chem.*, 314, 1972, p. 499.
(9) S. Hauptmann, M. Scholz, H. J. Köhler et H. J. Hofmann. *J. für Prakt. Chem.*, 311, 1969, p. 614.
(10) P. Cagniant, P. Perin, G. Kirsch et D. Cagniant, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 37.
(11) J. Szmuszkovicz et E. J. Modest, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 571.
(12) Abréviations : trinitro-2.4.7 fluorénone = TNF. Alcool = a, alcool absolu = a.a.

Faculté des Sciences de l'Université de Metz,
Chimie organique,
Ile du Saulcy, 57000 *Metz.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle méthode de synthèse des dérivés trisubstitués des acides pyrophosphorique et isohypophosphorique renfermant un reste aminoalcoyle.* Note (*) de MM. **Pierre Chabrier** et **Nguyen Thanh Thuong**, présentée par M. Henri Normant.

Les dérivés monosubstitués d'acides phosphoriques et phosphoniques réagissent facilement avec les alcoxy-2 oxo-2 diazaphospholanne-1.3.2 et les alcoxy-2 oxo-2 oxazaphospholanne-1.3.2 pour donner les anhydrides correspondants avec de bons rendements.

Les monophosphoramides **1** et leurs monoesters **2** réagissent avec les monoesters d'acide phosphorique **3** pour conduire aux dérivés d'acides pyrophosphorique et polyphosphorique ([1]).

$R_2N-P(O)(O^{\ominus})_2$ **1** $R_2N-P(O)(OR)(O^{\ominus})$ **2** $RO-P(O)(OH)_2$ **3** $R_2N-P(O)(OR)_2$ **4**

Les diesters de phosphoramides **4**, par suite de leur manque de réactivité ([2]), n'ont pas été utilisés comme agent de synthèse de pyrophosphates.

$Cl-P(O)(OCH_2CH_2O)$ **5** $Cl-P(O)(OMe)_2$ **6** $Cl-P(O)(OC_6H_5)_2$ **7**

Récemment ([3]) nous avons proposé un nouveau réactif de phosphorylation **5** qui, par la tension du cycle dioxaphospholanne, possède une réactivité vis-à-vis du méthanol environ dix mille fois plus grande que celle de ses analogues acycliques **6** et **7**.

$A-P(O)(OH)_2$ **8** $MeO-P(O)(NMeCH_2CH_2NMe)$ **9** $MeO-P(O)(OCH_2CH_2NMe)$ **10**

$Me_2N-P(O)(OCH_2CH_2O)$ **11** $MeO-P(O)(NMe_2)_2$ **12** $(MeO)_2P(O)NMe_2$ **13**

En vue d'utiliser en synthèse cette propriété intéressante des hétérocycles phosphorés à cinq chaînons, nous nous proposons d'étudier dans ce travail la réaction de condensation entre un dérivé monosubstitué d'acides phosphorique ou phosphonique **8** et les phosphoramides neutres **9**, **10**, **11**, **12** et **13**.

14

N°	A	F (°C)	Rdt (%)
14 *a*.	C_6H_5O	175	92
14 *b*.	*p*-$NO_2-C_6H_4O$	165	75
14 *c*.	*p*. sec. $C_4H_9-C_6H_4O$	157	80
14 *d*.	C_6H_5	150	83
14 *e*.	$CH_3CH = CH-$(*cis*)	126	72

15 . p. sec. $C_4H_9 - C_6H_4-O-P(O)(O^{\ominus})-O-P(O)(OMe)-O-CH_2-CH_2-\overset{\oplus}{N}H_2Me$ F°C = 150, Rdt 40%

Quand on mélange à la température ambiante une molécule d'acide **8** à une molécule de phosphoramides cycliques **9** ou **10** en solution dans le diméthylformamide, on observe une réaction exothermique et les anhydrides **14** et **15** formés, peu solubles dans le milieu, précipitent soit instantanément soit après quelques heures d'agitation.

La fin de la réaction qui est pratiquement quantitative, peut être contrôlée par le pH du milieu (pH neutre ou faiblement acide) et les anhydrides **14** et **15** sont isolés par simple filtration. Les structures et la pureté de ces composés sont déterminées par les analyses élémentaires, la chromatographie sur couche mince, la RMN (H) et par l'absence d'acidité faible correspondant à la deuxième acidité de **8**.

Lorsque les hétérocycles **9** et **10** sont remplacés par les composés **11**, **12** et **13**, on n'observe ni de dégagement de chaleur ni de formation de précipité. La réaction devient très lente et le pH du milieu demeure très acide même après une semaine à 40-50°C.

Ces résultats montrent que lorsque la liaison P — N est engagée dans un cycle à cinq chaînons (**9** et **10**) sa réactivité vis-à-vis des acides **8** est beaucoup plus grande que celle des composés **11**, **12** et **13**.

La grande réactivité des composés cycliques **9** et **10** par rapport aux phosphoramides acycliques **12** et **13** est due à la tension des cycles diazaphospholanne et oxazaphospholanne. Cette tension favorise la formation du complexe intermédiaire **16**.

MeO P(O) cycle (X, N–CH_3) + **8** ⟶ [**16**] ⟶ **14** ou **15**

9 X = NMe

10 X = O

16

L'inactivation de l'hétérocycle **11** serait due à des conditions stéréoélectroniques ([4]) défavorables de **17** *b*. En effet, comme pour les composés **9** et **10**, la formation du complexe **17** *a* est favorisée par le cycle dioxaphospholanne; par contre la rupture de la liaison $Me_2\overset{\oplus}{N}(H)-P$ nécessite la formation du « pseudorotamère » **17** *b* ayant le reste phosphoryle (plus attracteur d'électron que le reste $Me_2\overset{\oplus}{N}H$) en position équatoriale.

17 a **17** b

(*) Séance du 23 juin 1975.

([1]) Clark, Kirby et Todd, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 1497; Chambers et Khorana, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1958, p. 3749, et 81, 1959, p. 3632; Moffatt et Khorana, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 649.

([2]) D. M. Brown, *Advance in Organic Chemistry*, 3, p. 126, Interscience Publishers.

([3]) Nguyen Thanh Thuong et P. Chabrier, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 1125 et *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1975 (sous presse).

([4]) R. F. Hudson et C. Brown, *Accounts Chem. Res.*, 5, 1972, p. 204.

Laboratoire de Chimie organique du Phosphore,
Centre Marcel-Delépine,
C. N. R. S. – S. A. B.,
45045 *Orléans Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de nouveaux composés nitrosyles du ruthénium. Nitrosation de l'ion tris (dihydrogénoviolurato) ruthénate* (II). Note (*) de MM. **Stéphane Sueur, Claude Bremard** et **Guy Nowogrocki**, présentée par M. Fernand Gallais.

Après avoir réalisé la synthèse du tris (dihydrogénoviolurato) ruthénate II de baryum, $Ba_{0,5}[Ru(VH_2)_3]$ par deux procédés différents, les premiers éléments structuraux ont été étudiés. La préparation des nouveaux complexes nitrosyles $[Ru(VH_2)_3NO]^0$, $[Ru(VH_2)_2NOCl]^0$, $[Ru(VH_2)_2NOBr]^0$, est effectuée par la nitrosation en solution aqueuse de $[Ru(VH_2)_3]^-$.

Dans un travail précédent [1] nous avons étudié le processus de complexation du ruthénium III avec les ions violurate. Il a été démontré que pour un pH inférieur à 6, la forme chélatante de l'acide violurique noté VH_3 [2] est l'ion dihydrogénoviolurate VH_2^-.

H–N3–C4(=O); O=C2; C5=N–O⁻; H–N1–C6(=O)

dont la structure a été déterminée par radiocristallographie [3].

Le composé ultime résultant de la complexation du ruthénium III par l'ion dihydrogénoviolurate VH_2^- est isolé à l'état de sel de baryum. Sa composition correspond à $Ba_{0,5}[Ru(VH_2)_3]$. Plus récemment, nous avons mis au point une nouvelle voie de synthèse permettant d'accéder plus facilement à des composés du même type [4].

Il s'est avéré nécessaire d'obtenir des données structurales complémentaires sur $[Ru(VH_2)_3]^-$ avant d'entreprendre l'étude de ses réactions.

Le spectre d'absorption infrarouge (400-4 000 cm^{-1}) de $Ba_{0,5}[Ru(VH_2)_3]$ obtenu en utilisant la technique des pastilles de KBr ne révèle aucune bande caractéristique du groupement hydroxo. La confrontation des spectres infrarouges de $Ba_{0,5}[Ru(VH_2)_3]$ avec celui de $NaVH_2$ montre que les fréquences de vibration du coordinat libre VH_2^- se retrouvent toutes dans le spectre infrarouge de $Ru(VH_2)_3^-$. La coordination se caractérise essentiellement par un glissement de la fréquence d'élongation de $>C=0$ de 1 683 à 1 505 cm^{-1}. Aucun des trois ligands VH_2^- ne se différencie des autres du point de vue de la spectroscopie infrarouge. L'ion dihydrogénoviolurate appartient à la famille des composés oxime-carbonyles qui se comportent généralement comme des coordinats bidentates, les centres coordinateurs étant l'azote de la fonction oxime et l'oxygène de la fonction carbonyle [5]. D'autre part $Ba_{0,5}Ru(VH_2)_3$ présente des propriétés diamagnétiques et son spectre électronique est très semblable à ceux des trichélates [M (2,2′ bipyridine)$_3$] et [M (1,10 phénantroline)$_3$] (M = FeII, RuII, OsII) [6]. $[Ru(VH_2)_3]^-$ semble donc être le tris (dihydrogénoviolurato) ruthénate II : il possède

une configuration électronique d_6 « bas spin » et une structure octaédrique. La radiocristallographie devra confirmer la structure annoncée :

Pour étudier la nitrosation du trichélate $[Ru(VH_2)_3]^-$ en milieu aqueux, il faut disposer d'une méthode d'introduction ou de création du groupement NO au sein de la solution : parmi les nombreux vecteurs possibles [7] il s'avère que le nitrite de sodium en milieu acide NO_2^-/H^+ est la source la plus appropriée.

La stœchiométrie de la réaction est étudiée par spectrophotométrie; elle indique la consommation d'une mole de nitrite de sodium par mole de $Ru(VH_2)_3^-$ initialement introduite au pH réactionnel de 1,5. Elle montre en outre que la réaction n'est pas quantitative au regard du rapport stœchiométrique $NO_2^-/Ru(VH_2)_3^- = 1/1$.

La cinétique de la réaction est également suivie par spectrophotométrie à 495 nm dans les conditions de dégénérescence d'ordre par rapport au nitrite.

La loi expérimentale est du type :

$$d_{495\,nm} = I_1 e^{-\gamma_1 t} + I_2 e^{-\gamma_2 t},$$

avec γ_1 et γ_2 constantes de vitesse observées des réactions de pseudo premier ordre.

La confrontation de nombreuses courbes expérimentales montre que γ_1 et γ_2 sont des fonctions linéaires de $|H^+|$ et $|NO_2^-|_{Total}$.

Il est possible d'isoler les produits correspondant à la réaction étudiée en augmentant les concentrations des réactifs. Il apparaît alors un composé jaune paille dont la composition correspond à $[Ru(VH_2)_3NO]^0$ quel que soit l'acide utilisé ($HClO_4$, H_2SO_4, HCl, HBr ...).

Toutefois, si la nitrosation est effectuée en présence d'ion halogénure Cl^- ou Br^-, une évolution ultérieure de la solution conduit très lentement à des composés jaune orangé correspondant respectivement à $[Ru(VH_2)_2NOCl]^0$ et $[Ru(VH_2)_2NOBr]^0$.

Outre leurs analyses élémentaires, $[Ru(VH_2)_3NO]^0$, $[Ru(VH_2)_2NOCl]^0$ et $[Ru(VH_2)_2NOBr]^0$ sont caractérisés par différentes propriétés physicochimiques :

— Les composés sont cristallisés et les spectres de poudre ont été obtenus à l'aide d'une chambre « NONIUS » ($\lambda\, K_{\alpha Cu} = 1,541\,8$ Å). La complexité des clichés n'a pas permis l'indexation mais l'obtention de monocristaux permet d'espérer la résolution de la structure.

— Les spectres électroniques, réalisés en solution aqueuse, présentent essentiellement une bande intense ($\varepsilon \simeq 3.10^4$) à 320 nm commune aux trois composés.

— L'étude de l'absorption infrarouge (400 à 4 000 cm^{-1}) apporte, dès à présent, des éléments structuraux : les spectres infrarouges de $[Ru(VH_2)_2NOCl]^0$ et $[Ru(VH_2)_2NOBr]^0$ sont très proches de celui de $Ba_{0,5}[Ru(VH_2)_3]$ mais présentent en outre l'absorption

caractéristique du groupement nitrosyle (ν_{NO} = 1 945 cm^{-1}). Par contre, la comparaison des spectres de $[Ru(VH_2)_3NO]^0$ et de $Ba_{0,5}[Ru(VH_2)_3]$ montre des différences plus marquées : en plus de la vibration du groupement nitrosyle à 1 917 cm^{-1}, apparaissent des bandes à 1 154, 1 112 et 842 cm^{-1} identiques à celles du coordinat VH_2^- libre mesurées dans $NaVH_2$. Une observation semblable a été faite par Domenicano, Vaciano et Zambonelli [8] dans l'étude du tris (N, N diéthyl dithiocarbamato) nitrosylruthénium, qui ont montré, par étude cristallographique, que le ruthénium était hexacoordonné et que l'un des groupements thiocarbamate se comportait comme un monodentate. Il est probable que le tris (dihydrogénoviolurato) nitrosylruthénium possède une structure semblable et ne présente pas l'heptacoordination.

(*) Séance du 21 juillet 1975.

(1) C. Bremard, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1975 (sous presse).
(2) Valladas, Dubois et Lemerle, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 145.
(3) H. Gillier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2373.
(4) S. Sueur et C. Bremard, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1975 (sous presse).
(5) A. Chakravorky, *Coord. Chem. Rev.*, 13, 1974, p. 1.
(6) P. Krumholz, *Structure and Bonding*, 9, 1971, p. 139.
(7) K. G. Caulton, *Coord. Chem. Rev.*, 14, 1975, p. 317.
(8) A. Domenicano, A. Vaciano et L. Zambonelli, *Chem. Commun.*, 1966, p. 476.

École Nationale Supérieure de Chimie de Lille,
B. P. n° 40,
59650 *Villeneuve D'Ascq.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse et transformation chimique des télomères du chlorotrifluoroéthylène et du* 1.1.1-*trichlorotrifluoroéthane.* Note (*) de MM. **Bernard Boutevin, Yves Pietrasanta** et **André Sideris**, transmise par M. Max Mousseron.

La synthèse du 1.1.1-trichlorotrifluoroéthane CF_3-CCl_3 par isomérisation du 1.1.2-trichlorotrifluoroéthane est mise au point. Le CF_3-CCl_3 est utilisé comme nouvel agent télogène dans la télomérisation du chlorotrifluoroéthylène. Cette réaction conduit à des nouveaux télomères, possédant une extrémité perfluorée $-CF_3$ qui confère à ces composés et à leurs dérivés des propriétés de tensio-activité intéressantes.

Le but de ce travail est d'effectuer la synthèse de monoacides chlorofluorés possédant le groupement $-CF_3$ en extrémité de chaîne. Les composés de ce type possèdent en général des propriétés tensio-actives particulièrement intéressantes ([1]). Après avoir mis au point la synthèse du 1.1.1-trichlorotrifluoroéthane CF_3-CCl_3 à partir du 1.1.2-trichlorotrifluoroéthane (« Flugène 113 »), nous l'avons utilisé comme agent télogène et fait réagir sur le chlorotrifluoroéthylène (CTFE) dans des conditions de catalyse Redox ([2]). Les produits obtenus sont ensuite hydrolysés ([3]) par l'oléum et conduisent aux acides correspondants.

La préparation de CF_3-CCl_3 par isomérisation de $CF_2Cl-CFCl_2$ en présence de trichlorure d'aluminium, a déjà fait l'objet de plusieurs travaux [([4]), ([5]), ([6])]. Cependant, les réactions ne sont pas quantitatives et les auteurs notent toujours la présence de produits secondaires qui sont en général des halogénoéthanes comportant plus de trois atomes de chlore.

Afin de rendre la réaction d'isomérisation plus sélective nous avons été amenés à effectuer un contrôle poussé de ses diverses phases : celle d'activation et celle d'isomérisation.

Nous avons mis au point le mode opératoire suivant : on mélange le $CF_2Cl-CFCl_2$ avec $AlCl_3$ dans les proportions respectives de 10 moles pour une mole, et l'on porte tout d'abord à la température de 40-45°C pendant 3 h, en agitant. Ensuite, on laisse reposer à la température ambiante pendant 12 h environ. C'est dans cette seconde phase de la réaction que l'isomérisation se produit et sa durée dépend des proportions respectives des divers constituants et de la température.

On suit l'apparition du CF_3-CCl_3 par infrarouge et l'on arrête la réaction par addition d'eau, lorsque 95 % du $CF_2Cl-CFCl_2$ ont réagi. Si le temps de réaction est trop long les composés $C_2F_2Cl_4$, C_2FCl_5 et C_2Cl_6 apparaissent. Lorsqu'on évite la formation de ces produits secondaires, le seul problème consiste à séparer le composé initial restant et le produit de la réaction. Ceci est possible par cristallisation fractionnée puisque les points de fusion des deux isomères sont très différents (−36°C pour $CF_2Cl-CFCl_2$ et 13°C pour CF_3-CCl_3).

En infrarouge, on repère le « Flugène 113 » par les bandes principales à 1 033, 1 044, 1 108 cm^{-1} et le CF_3-CCl_3 par les bandes caractéristiques à 710 cm^{-1} et 1 240 cm^{-1} ([7]). La disparition des trois bandes du Flugène 113 permet de contrôler de façon la plus efficace le degré d'avancement de la réaction.

Enfin, on distingue très facilement les deux isomères grâce à la RMN du ^{19}F. En effet, le spectre de CF_3-CCl_3 présente un singulet à 83.10^{-6} tandis que celui de $CF_2Cl-CFCl_2$ est constitué par deux signaux : un doublet à 69.10^{-6} (J = 9 Hz) correspondant aux deux atomes de fluor géminés et un triplet à $73,5.10^{-6}$ (J = 9 Hz) dont l'intensité correspond à un atome de fluor.

Dans les conditions de réaction indiquées ci-dessus, on effectue l'isomérisation de $CF_2Cl-CFCl_2$ *en* CF_3-CCl_3 *de façon pratiquement quantitative.*

La télomérisation du CTFE avec CF_3-CCl_3 par catalyse Redox ([8]) conduit à la synthèse des télomères (I) :

$$\text{(I)} \qquad CF_2=CFCl + CF_3-CCl_3 \rightarrow CF_3-CCl_2-(CF_2-CFCl)_n-Cl.$$

Le système catalytique ([8]) contient en solution dans l'acétonitrile un mélange de sel de fer ou de cuivre ($FeCl_3$, 6 H_2O ou $CuCl_2$, 4 H_2O) et de benzoïne. Lorsqu'on utilise le chlorure cuivrique à la température de 150°C, on obtient de façon sélective le composé de monoaddition. En présence de trichlorure de fer on a une répartition moléculaire dont le $\overline{DP}_n$ est fonction des conditions opératoires et en particulier du rapport molaire entre le taxogène et le télogène. Dans ce cas les télomères ont des degrés de polymérisation compris entre 1 et 10.

Les télomères de degré de polymérisation de 1 à 4 ont été isolés par simple distillation. Par distillation moléculaire, on isole diverses fractions, chacune contenant en quantité prépondérante l'un des télomères de degré de polymérisation égal ou supérieur à 5.

Dans les spectres de masse on note pour chaque télomère la présence du pic $m/e = 101$ ($CFCl_2^{\cdot +}$). De l'existence de ce fragment on montre que la fixation de $CF_3-CCl_2^{\cdot}$ s'est effectuée sur le groupement $-CF_2-$ du monomère. Les pics parents des télomères (I) correspondent à la coupure M$-$(Cl) et l'allure caractéristique de ces pics démontre la présence des $(n+2)$ atomes de chlore ([9]).

Hauptschein et coll. ([10]) ont préparé les télomères de formule générale

$$CF_3-CCl_2-(CF_2-CFCl)_n-I$$

par télomérisation du CTFE avec CF_3-CCl_2I. Récemment, Gumprecht et Dettre ([11]) ont étudié la télomérisation du CTFE avec CBr_4 ou CI_4 comme agents de transfert de l'halogène, en présence de péroxydes particuliers tels que $(CF_3-CCl_2-CO)_2O_2$. Ils ont obtenu les télomères de formule $CF_3-CCl_2-(CF_2-CFCl)_n-X$ avec X = Br ou I. Ces auteurs ont étudié la structure de ces télomères par RMN du ^{19}F et ont montré que le signal du groupement $-CF_3$ apparaît entre 70 et 77.10^{-6} tandis que le signal des groupements $-CF_2-$ du taxomon est entre 102 et 112.10^{-6} et celui du $-CFCl-$ entre 120 et 131.10^{-6}. L'étude RMN du ^{19}F des télomères (I) montre des déplacements chimiques voisins de ceux observés par ces auteurs :

$$(\text{I}, n=1) \quad \delta CF_3 = 72,5.10^{-6}, \qquad \delta CF_2 = 102.10^{-6}, \qquad \delta CFCl_2 = 65.10^{-6},$$

$$(\text{I}, n=2) \quad \delta CF_3 = 72,5.10^{-6}, \qquad \delta CF_2 = 102 \text{ et } 107.10^{-6},$$

$$\delta CFCl = 122.10^{-6}, \qquad \delta CFCl_2 = 66.10^{-6}.$$

Pour les degrés de polymérisation supérieurs à 2, les déplacements chimiques varient peu. Ces valeurs confirment le fait que le groupement amorçeur CF_3-CCl_2 issu du télogène s'est fixé sur le $-CF_2-$ du monomère.

Boutevin et Pietrasanta [12] ont étudié l'action de l'oléum sur des groupements halogénofluorés et ont proposé une échelle de réactivité de ces groupements vis-à-vis de l'oléum :

$$-CCl_3 > -CFClBr \gg -CFCl_2 > -CF_2Cl$$

Ils ont montré que l'hydrolyse ménagée, en présence d'oxyde mercurique des télomères $CCl_3-(CF_2-CFCl)_n-Cl$ conduit aux monoacides $HO_2C-(CF_2-CFCl)_n-Cl$.

Le groupement $-CCl_3$ étant plus facile à hydrolyser, ils ont transformé l'extrémité $-CFCl_2$ en $-CCl_3$. Nous avons effectué la même étude sur les télomères (I) et avons obtenu dans les mêmes conditions les composés de formule

$$\text{(II)} \quad CF_3-CCl_2-(CF_2-CFCl)_{n-1}-CF_2-CCl_3$$

L'hydrolyse de ces produits, par l'oléum 20 % en présence d'oxyde de mercure, permet de préparer facilement les monoacides correspondants

$$\text{(III)} \; CF_3-CCl_2-(CF_2-CFCl)_{n-1}-CF_2-CO_2H.$$

Nous avons caractérisé ces acides notamment par leurs sels d'anilinium. Nous avons préparé en outre leurs esters éthyliques par action de l'éthanol en milieu sulfurique concentré sur les acides (III).

Nous avons mesuré les tensions superficielles des composés obtenus et celles de leurs homologues à partir des télomères du CTFE avec CCl_4.

Les résultats sont réunis dans le tableau suivant :

TABLEAU

Produits	T. S. (dynes/cm)	Produits	T. S. (dynes/cm)
$CF_3-CCl_2-CF_2-CFCl_2$	25,7	$CF_3-CCl_2-(CF_2-CFCl)_2-Cl$	23
$CCl_3-CF_2-CFCl_2$	28	$CCl_3-(CF_2-CFCl)_2-Cl$	26,5
$CF_3-CCl_2-CF_2-CCl_3$	27,6	$CF_3-CCl_2-(CF_2-CFCl)_3-Cl$	26
$CCl_3-CF_2-CCl_3$	32,6	$CCl_3-(CF_2-CFCl)_3-Cl$	28,5
$CF_3-CCl_2-CF_2-CO_2H$	25,6	$CCl_3-(CF_2-CFCl)_4-Cl$	31
$CFCl_2-CF_2-CO_2H$	25,9		

Les tensions superficielles sont mesurées à 20°C en utilisant un tensiomètre Lecomte du Nouy.

Nous constatons tout d'abord que la substitution d'un $-CCl_3$ par $-CCl_2-CF_3$ abaisse la tension superficielle.

Ce résultat est logique compte tenu des valeurs observées pour les perfluoroalcanes (n-C_8F_{18} : 13,7 dynes/cm et n-C_5F_{12} : 9,8 dynes/cm). Cependant, ces valeurs sont plus élevées que celles de leurs homologues perfluorés. Ce résultat s'explique notamment par l'encombrement stérique dû au groupement $-CCl_2-$ en α du $-CF_3$ [11].

$$CFCl_2-CF_2Cl$$
$$\downarrow AlCl_3$$
$$CF_3-CCl_3$$
$$\downarrow CTFE/FeCl_3$$
$$CF_3-CCl_2-(CF_2-CFCl)_n-Cl \qquad (I,\ n = 1 \text{ à } 10)$$
$$\downarrow AlCl_3$$
$$CF_3-CCl_2-(CF_2-CFCl)_{n-1}-CF_2-CCl_3 \qquad (II,\ n = 1 \text{ à } 4)$$
$$\downarrow \text{Oleum } 20\%$$
$$CF_3-CCl_2-(CF_2-CFCl)_{n-1}-CF_2-CO_2H \qquad (III,\ n = 1 \text{ à } 4)$$

Schéma général de la synthèse

Ainsi, nous avons mis au point une nouvelle méthode de préparation d'oligomères possédant un groupement $-CF_3$ en extrémité de chaîne et transformé ces composés en acides et esters correspondants. Les tensions superficielles de ces composés sont plus faibles que celles de leurs homologues du CTFE avec CCl_4.

(*) Séance du 7 juillet 1975.

(1) W. A. ZISMAN, *Advan. Chem. Ser.* 43, 1964) p. 1.
(2) B. BOUTEVIN et Y. PIETRASANTA, *Tetrahedron Letters*, 1973, p. 887.
(3) B. BOUTEVIN, J. CALS et Y. PIETRASANTA, *Tetrahedron Letters*, 1974, p. 939.
(4) W. T. MILLER, E. W. FAGER et P. H. GRISWALD. *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 705.
(5) A. POSTA, O. PALETA et I. HERMER, *Coll. Czech. Chem. Com.*, 32, 1967, p. 2301.
(6) A. L. HENNE et M. S. NEWMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 1697.
(7) B. KAKAC et M. HUDLICKY, *Coll. Czech. Chem. Com.*, 30, (3), 1965, p. 745.
(8) M. ASSCHER et D. VOFSI, *J. Chem. Soc.*, 1968, p. 947.
(9) K. BIEMANN, *Mass Spectrometry Organic Chemical Applications*, MCGRAW-HILL, 66, 1962.
(10) M. HAUPTSCHEIN et M. BRAID, U.S. PATENT 3.219.742, 1965.
(11) W. H. GUMPRECHT et R. H. DETTRE, *J. Fluor. Chem.*, 5, 1975, p. 245.
(12) B. BOUTEVIN et Y. PIETRASANTA, *European Polymer J.*, 1975 (sous presse).

École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier,
Laboratoire de Chimie appliquée,
8, rue École-Normale,
34075 Montpellier Cedex.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de l'auto-association d'hydroxybenzènes en milieu aqueux.* Note (*) de MM. **Mohamed Khalife-El-Saleh**, **Claude Montginoul**, Mme **Éliane Torreilles** et M. **Louis Giral**, transmise par M. Max Mousseron.

L'étude par spectroscopie de RMN de solutions aqueuses de différents hydroxybenzènes a permis de mettre en évidence l'aptitude que présente ces molécules à s'auto-associer et de calculer les constantes de stabilité des complexes ainsi formés.

La formation de complexes intermoléculaires est souvent (1) invoquée pour expliquer la variation du comportement physico-chimique de certains composés en solution : par exemple variation de leur solubilité (2), modification de leurs caractéristiques spectrales [(3), (4)].

Pour notre part, nous nous sommes intéressés au cas de différents hydroxybenzènes **1** tels que le résorcinol, le catéchol, l'hydroquinone et le pyrogallol. Nous avons cherché à déterminer leur aptitude à l'auto-association en milieu aqueux. En effet, les molécules de ces composés **1** peuvent exister en milieu aqueux sous forme libre ou d'agrégats résultant de l'empilement des molécules suivant des plans parallèles (5). La nature des forces qui conduisent à de tels empilements est diverse [liaison hydrophobe (6), de Van der Waals (7) et par liaison hydrogène (8)]. Les équilibres qui s'établissent entre forme libre et forme auto-associées d'un composé A peuvent s'écrire comme suit :

$$(1)\qquad \left\{\begin{array}{l} A+A \overset{K_1}{\rightleftarrows} A_2, \\ A_2+A \overset{K_2}{\rightleftarrows} A_3, \\ \dots\dots\dots\dots\dots \\ A_{n-1}+A \overset{K_n}{\rightleftarrows} A_n. \end{array}\right.$$

Dimicoli et Helene (9) ont établi des formules mathématiques simples qui permettent l'étude de tels équilibres, en se basant sur l'analyse des modifications qui apparaissent dans les spectres de résonance magnétique nucléaire des composés A considérés lorsqu'on fait varier leur concentration dans le milieu choisi.

D'après ces auteurs (9), si l'on considère les équilibres décrits dans l'équation (1) on peut faire un certain nombre d'hypothèses :

(i) Les différentes constantes K_n des équilibres mentionnés dans l'équation (1) sont égales entre elles.

(ii) Les effets de l'anisotropie magnétique des molécules voisines sont additifs.

(iii) Seules les anisotropies magnétiques des proches voisins sont prises en considération (proposition raisonnable compte tenu que les « effets de courant de cycle » à une distance intermoléculaire double de celle existant dans le dimère sont faibles).

Moyennant cette hypothèse on peut écrire (9) la relation suivante :

$$(2)\qquad \sqrt{\delta\sigma/(A_0)} = \sqrt{k/2\,\delta\sigma_{A_2}}\,(2\,\delta\sigma_{A_2}-\delta\sigma),$$

dans laquelle :

$\delta\,\sigma = \sigma - \sigma_A$ avec σ et σ_A représentant respectivement le déplacement chimique observé pour un proton donné du dérivé A considéré, et le déplacement chimique de ce même proton dans la molécule A à l'état libre.

$\delta\,\sigma_{A_2} = \sigma_{A_2} - \sigma_A$, σ_{A_2} mesurant le déplacement chimique du même proton de A à l'état de dimère.

(A_0) est la concentration totale en dérivé A présent dans le milieu étudié.

Et K représente la constante d'auto-association du composé A.

TABLEAU

Étude de l'auto-association d'hydroxybenzènes en solution aqueuse

Composés	$\delta\sigma H_2$ (*)	$\delta\sigma H_3$	$\delta\sigma H_4$	$\delta\sigma H_5$	$\delta\sigma H_6$	D (*)	K (*)
Catéchol ([a])	–	35,6	5,5	5,5	5,6	2,62	1,96
Résorcinol ([a])	–	–	–	4,4	–	2,07	1,63
Hydroquinone ([a])	4,3	4,3	–	4,3	4,3	1,44	1,32
Pyrogallol ([b])	–	–	4,3	4,7	4,3	3,40	2,8

(*) $\delta\sigma = \sigma - \sigma_0$ déplacement chimique du proton considéré, exprimé en hertz, lorsque la concentration du composé varie ([a]) de $1{,}01.10^{-2}$ à 0,24 moles/l et ([b]) de $1{,}90.10^{-2}$ à 0,20/moles/l σ représente le déplacement chimique que l'on mesure pour le proton étudié par rapport à une référence interne contenant de l'acétone à 10 % dans Cl_4C et σ_0 est le déplacement chimique de ce même proton dans l'espèce libre (obtenu par extrapolation à concentration nulle de la courbe représentant la variation des σ en fonction de la concentration en hydroxybenzène).

K est la valeur moyenne de la constante d'auto-association calculée d'après l'équation

$$\sqrt{\delta\sigma/\,(A_0)} = \sqrt{K/2\delta\sigma}\,(2\delta\sigma_{A_2} - \delta\sigma).$$

D est la valeur du moment dipolaire du composé ([12]).

Par RMN, à l'aide d'un spectromètre « Varian », de fréquence 100 MHz, nous avons mesuré les déplacements chimiques de chacun des protons des hydroxybenzènes mentionnés plus haut, au fur et à mesure que la concentration en ces dérivés varie, dans le solvant choisi à la température de 30°C.

L'analyse des spectres du résorcinol, du catéchol, de l'hydroquinone et du pyrogallol ayant été publiée [([10]), ([11])] l'identification de leurs protons est aisée.

Les intervalles de concentration considérés étant compris entre $1{,}01.10^{-2}$ à 0,24 moles/l pour les trois premiers dérivés cités précédemment et entre $1{,}91.10^{-2}$ à 0,20 moles/l pour le dernier, nous avons tracé pour chacun d'eux, point par point, la courbe représentative de la fonction $\sqrt{\delta\sigma/(A_0)} = f.\,(\delta\sigma)$. Les valeurs de la pente et de l'intersection avec l'axe des abscisses, des droites ainsi obtenues, reportées dans l'équation (2), permettent d'obtenir la valeur de la constante d'équilibre K pour chacun des dérivés considérés. Ces différentes constantes K, ainsi calculées, sont indiquées dans le tableau, ainsi que les valeurs des déplacements chimiques $\delta\sigma$ déterminées pour chaque hydroxybenzène étudié, dans le domaine des concentrations investigué.

Pour ces hydroxybenzènes dissous dans l'eau, les aptitudes à s'auto-associer varient dans le même sens que les valeurs de leurs moments dipolaires ([12]) (tableau). De plus, leur ten-

dance à s'auto-associer se manifeste également lorsqu'ils sont en présence de certains benzouraciles comme le révèle l'allure des diagrammes de solubilité de ces derniers dans des solutions aqueuses de catéchol, de résorcinol, d'hydroquinone et de pyrogallol [13].

(*) Séance du 7 juillet 1975.

[1] (*a*) E. GABBAY et R. KLEINMAN, *J. amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 7123; (*b*) S. A. LATT et H. A. SOBER, *Biochem.*, 6, 1967, p. 3307; (*c*) K. G. WAGNER et R. ARAV, *Biochem.*, 7, 1968, p. 1771.
[2] T. HIGUCHI, B. J. SCIARRONE et A. F. HADDARD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 3, 1960, p. 195.
[3] S. C. WALLWORK, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 494.
[4] J. BOOTH, E. BOYLAND et S. F. D. ORR, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 598.
[5] M. P. SCHWEIZER, S. I. CHAN et P. O. P. T. s'o, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 5241.
[6] G. BRIEGLEB, *Z. Phys. Chem.*, B. 16, 1932, p. 249.
[7] M. G. REINECKE, H. W. JOHNSON, J. R. SEBASTIAN et J. H. F. SEBASTIAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 3817.
[8] K. SUNG HOLL *A. Rich.*, *Science*, 158, 1967, p. 1048.
[9] J. L. DIMICOLI et C. HELENE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 21, 1973, p. 281.
[10] J. C. SCHUG et J. C. DECK *J. Chem. Phys.*, 37, 1962, p. 2618.
[11] G. K. HELMKAMPS et N. S. KONDO, *Biophys. Acta.*, 232, 1971, p. 227.
[12] D. LICHTENBERG, F. BERGMANN et Z. NEIMAN, *J. Chem. Soc.*, (C), 1971, p. 1939.
[13] M. KHALIFE-EL-SALEH, C. MONTGINOUL, S. SOURET, E. TORREILLES, L. GIRAL et B. BOURGOIS, *J. Med. Chem.*, 1975 (à paraître).

Laboratoire de Chimie structurale organique,
place Eugène-Bataillon,
Université des Sciences et Techniques du Languedoc,
34060 *Montpellier Cedex.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Volumes molaires d'excès de mélanges binaires contenant le diméthoxyméthane.* Note (*) de MM. **Roger Meyer, Gérard Giusti**, Mme **Monique Meyer** et M. **Émile-Jean Vincent**, présentée par M. Georges Champetier.

Les volumes molaires d'excès des mélanges binaires de diméthoxyméthane + heptane, + cyclohexane, + benzène, + chlorure de méthylène, + chloroforme + tétrachlorure de carbone ont été mesurés à 298,15 K.

1. Introduction. — Cette étude fait partie de notre programme de recherches sur les interactions moléculaires au sein des mélanges binaires d'acétals. L'étude diélectrique ([1]) du diméthoxyméthane a montré l'existence de trois conformations ayant des moments dipolaires différents.

Il était donc intéressant d'étudier les interactions moléculaires de cet acétal avec des composés de permittivités différentes. Nous nous sommes intéressés à la mesure des volumes d'excès V^E à 298,15 K.

2. Partie expérimentale. — Les volumes d'excès sont déduits des mesures de densités réalisées à l'aide d'un microdensitomètre digital « ANTON PARR » [([2]), ([3])]. L'appareil est étalonné avant chaque série d'expériences avec des produits de densité connue.

Pour vérifier l'exactitude et la précision de nos mesures nous avons étudié le système binaire : benzène+cyclohexane à 298,15 K ([4]). Nos résultats consignés dans le tableau I sont en bon accord avec ceux de la littérature [([5]), ([6])].

Tableau I

Volumes molaires d'excès du système benzène ([1]) + *cyclohexane à* 298,15 K

x_1	V^E (exp.) (10^{-9} m^3.mole^{-1})	V^E (calc.) (10^{-9} m^3.mole^{-1})
0,108 64.........	266,5	264,5
0,161 83.........	367,2	368,6
0,823 41.........	580,9	584,6
0,496 78.........	650	654,7
0,633 01.........	601,9	599,3
0,683 11.........	558	555
0,687 49.........	552,4	550,6
0,781 03.........	435,9	436,8
0,792 35.........	419,4	416,2
0,880 04.........	264,6	264
0,923 78.........	173,7	175

Le diméthoxyméthane (DMM) utilisé est un produit « FLUKA ». L'échantillon commercial est constitué du mélange azeotropique DMM+méthanol. Pour éliminer l'alcool nous avons porté le mélange à reflux sur sodium, nous l'avons distillé deux fois sur sodium et enfin nous l'avons conservé sur sodium à l'abri de la lumière.

Le chloroforme a été lavé six fois avec de l'eau déminéralisée, séché sur du sulfate de sodium anhydre puis distillé et conservé sur du mercure à l'abri de la lumière.

Le chlorure de méthylène a été lavé cinq fois avec une solution de carbonate de sodium et séché avec du chlorure de calcium anhydre avant d'être rectifié.

Tous les autres produits commerciaux présentaient un degré de pureté supérieur à 99,7 moles %.

3. RÉSULTATS DISCUSSION. — Chaque fois que le nombre et la précision des mesures l'ont permis on a ajusté les valeurs des volumes d'excès à la fonction :

$$V^E/10^{-9}\,m^3.\text{mole}^{-1} = x_1(1-x_1)\sum_{i=1}^{n} A_i(1-2x_1)^{i-n}, \quad (1)$$

où x_1 représente la fraction molaire de l'acétal. Les paramètres A_i et l'écart type σ défini par

$$\sigma = (\sum(V^E \text{exp.} - V^E \text{calc.})^2/m-n)^{1/2},$$

où m = nombre de mesures et n = nombre de paramètres dans l'équation (1) sont indiqués dans le tableau II.

TABLEAU II

Valeurs des paramètres de l'équation (1)

Diméthoxyméthane	A_1	A_2	A_3	$\sigma/10^{-9}$ m^3.mole^{-1}
+ heptane	− 4868	− 536,3	818,7	6
+ benzène	− 292,4	− 173	–	2,8
+ tétrachlorure de carbone	− 607,6	− 491	− 412	6,5
Système : benzène + cyclohexane	− 2620	− 149,6	− 8	3

L'examen des résultats (tableau III) montre que les volumes d'excès diminuent quand on passe des carbures saturés (heptane et cyclohexane) au benzène et aux dérivés halogénés.

Les valeurs de V^E sont grandes et positives pour les systèmes DMM+heptane et DMM+cyclohexane, les courbes représentant V^E en fonction de la fraction molaire en acétal sont sensiblement symétriques par rapport à $x_1 = 0{,}5$.

Pour le mélange DMM+benzène les valeurs de V^E sont petites et négatives, ces contractions peuvent traduire une interaction spécifique du type $n \ldots \pi$ entre les électrons libres des atomes d'oxygène de l'acétal et les électrons π du noyau aromatique [(9), (10)].

Pour le mélange DMM+chlorure de méthylène les volumes d'excès sont positifs pour les faibles concentrations en acétal et deviennent négatifs pour $x_1 > 0{,}3$.

Un comportement analogue a été observé récemment pour le système méthyl 2 pyridine+chlorure de méthylène (11).

Les valeurs de V^E du mélange isomorphe cyclohexane+chlorure de méthylène sont importantes et positives (11) exemple pour $x_1 = 0{,}5$ $V^E = 821.10^{-9}$ m^3.mole^{-1}.

Pour les mélanges DMM+tétrachlorure de carbone et DMM+chloroforme les volumes d'excès sont fortement négatifs (tableau III) malgré les différences de taille entre les molécules constitutives du mélange.

TABLEAU III

Volumes molaires d'excès des mélanges binaires de diméthoxyméthane (1) *à* 298,15 K

x_1	$V^E/10^{-9}$ m³.mole⁻¹	x_1	$V^E/10^{-9}$ m³.mole⁻¹
	Système : DMM + heptane		
0,230 91.......	851	0,622 83.......	1 187
0,274 48.......	952	0,658	1 153
0,300 86.......	1 011	0,737 49.......	1 022
0,396 52.......	1 153	0,809 64.......	849
0,463 84.......	1 201	0,84076	741
0,464 14.......	1 204	0,887 75.......	571,5
0,572 8........	1 218	0,894 32.......	560
	DMM + *cyclohexane*		
0,131 7........	633	0,583 93.......	1 194
0,197 68.......	837,5	0,604 75.......	1 159
0,245 26.......	963	0,769 81.......	878
0,305 68.......	1 081	0,837 96.......	685
0,473 45.......	1 224	0,860 96.......	605
0,556 63.......	1 201	0,872 18.......	563
		0,873 32.......	562
	DMM + benzène		
0,122 43.......	− 17,5	0,474 13.......	− 77
0,162 26.......	− 24,4	0,585 56.......	− 76
0,246 61.......	− 37,5	0,628 08.......	− 80
0,287 56.......	− 45,3	0,657 32.......	− 78
0,339 48.......	− 53	0,664 9........	− 81
0,373 73.......	− 56,6	0,876 54.......	− 45
0,428 43.......	− 60		
	DMM + chlorure de méthylène		
0,095 75.......	15,6	0,438 78.......	− 49
0,125 54.......	17,5	0,567 43.......	− 86
0,195 81.......	15	0,585 93.......	− 85
0,204 08.......	14,8	0,693 15.......	− 77
0,280 86.......	2	0,786 61.......	− 62
0,301 29.......	− 10		
	DMM + tétrachlorure de carbone		
0,131 58.......	− 53,6	0,482 61.......	− 140
0,178 73.......	− 67,6	0,724 35.......	− 190
0,306 9........	− 104,5	0,810 14.......	− 174
0,361 52.......	− 115,5	0,849 62.......	− 140
0,456 51.......	− 137	0,878 17.......	− 128
	DMM + chloroforme		
0,149 47.......	− 140	0,620 05.......	− 263
0,191 07.......	− 176	0,630 67.......	− 259
0,263 95.......	− 210	0,791 63.......	− 170
0,313 35.......	− 238	0,833 28.......	− 144
0,475 57.......	− 300		

L'existence d'interactions spécifiques entre les atomes de chlore des dérivés halogénés et l'atome d'oxygène des éthers ainsi que la possibilité de formation de liaison hydrogène entre l'atome d'hydrogène du chloroforme et l'atome d'oxygène du dérivé fonctionnel ont été démontrées [(7), (8)].

De telles interactions peuvent être envisagées dans le cas présent, compte tenu des effets stériques et inductifs qui tendent à diminuer le pouvoir donneur d'électrons des acétals par rapport à celui des éthers aliphatiques. Il faut cependant se garder des conclusions trop hâtives et attendre les résultats des chaleurs de mélange que nous sommes en train de réaliser pour essayer de donner une interprétation plus approfondie des phénomènes observés.

(*) Séance du 7 juillet 1975.

(1) P. Bonnet, D. Rinaldi et J. P. Marchal, *J. Chim. Phys.*, 71, 1974, p. 298.
(2) H. Stabinger, H. Leopold et O. Kratky, *Monatsh. Chem...*, 98, 1967, p. 436.
(3) J. P. E. Grolier, D. Ballet et A. Viallard, *J. Chem. Thermodyn.*, 6, 1974, p. 895.
(4) R. J. Powell, F. L. Swinton, *J. chem. Eng. Data*, 13, 1968, p. 260.
(5) R. H. Stokes, B. J. Levien et K. N. Marsh, *J. Chem. Thermodyn.*, 2, 1970, p. 43.
(6) D. J. Sookey, H. M. Sallak et B. D. H. Smith, *J. Chem. Thermodyn.*, 1973, p. 742.
(7) L. A. Beath, S. P. O'Neill et A. G. Williamson, *J. Chem. Thermodyn.*, 1, 1969, p. 293.
(8) L. A. Beath et A. G. Williamson, *J. Chem. Thermodyn.*, 1, 1969, p. 51.
(9) J. E. A. Otterstedt et R. W. Missen, *Chem. Eng. Data*, 11, 1966, p. 360.
(10) H. V. Kehiaian, K. Sosnkowska-Kehiaian et R. Hryniewicz, *J. Chim. Phys.*, 1971, p. 922.
(11) J. L. Kapoor et P. P. Singh, *J. Chem. Thermodyn.*, 6, 1974, p. 407.

Faculté des Sciences et Techniques de Saint-Jérôme,
rue Henri-Poincaré,
13397 *Marseille Cedex* 4.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence des ultrasons de puissance sur la cristallisation d'un verre du système* SiO_2-Li_2O-TiO_2. Note (*) de MM. **Jean-Pierre Mazeau** et **Jerzy Zarzycki**, transmise par M. Ivan Peychès.

On montre que les ultrasons de puissance de fréquence 20 kHz permettent d'obtenir une cristallisation localisée au voisinage de la zone de déformation maximale d'une éprouvette de verre vibrant en résonance et réchauffée progressivement jusqu'au domaine de transformation vitreuse. Cet effet se révèle être dû à l'absorption d'énergie ultrasonore qui provoque un échauffement local; la température atteinte permettant alors le changement de phase verre-cristal. Dans ces conditions expérimentales, en dehors d'un effet thermique, les ultrasons ne semblent pas exercer d'autre influence sur la nucléation et la croissance de la phase cristalline.

En partant d'un verre de base donné susceptible de former une vitrocéramique par dévitrification contrôlée, la microstructure finale et par suite les propriétés mécaniques du matériau dépendent essentiellement des traitements thermiques de nucléation et de croissance ([1]).

Nous avons essayé d'influencer ces processus par l'application des ultrasons de puissance, de fréquence 20 kHz.

Dans la présente Note, on décrit une méthode expérimentale de traitement du verre par les ultrasons et on l'applique à l'étude de la cristallisation d'un verre du système SiO_2-Li_2O-TiO_2.

VERRE ÉTUDIÉ. — Le verre choisi a pour composition molaire :

$$SiO_2 : 64,3\%, \quad Li_2O : 32\%, \quad TiO_2 : 3,7\%.$$

Il a été fondu en creuset de platine à partir de SiO_2, Li_2CO_3 et TiO_2 à 1 350° et affiné pendant 3 h à la même température. Sa température de transition vitreuse, déterminée par A. T. D. est de 494°C. Dans l'intervalle de température considéré (de la température ambiante à 650°C environ) la phase cristalline qui précipite est le disilicate de lithium. Le domaine de nucléation est compris entre 440 et 540°C et la croissance a lieu à partir de 580°C ([2]).

MÉTHODE EXPÉRIMENTALE. — Le traitement du verre par les ultrasons de puissance pose le problème délicat de la liaison entre l'émetteur et l'échantillon. Cette liaison qui doit être rigide est difficilement concevable à des températures comprises entre 400 et 650°C. Dans la technique que nous avons mise au point, la liaison est réalisée à l'extérieur du four (*fig.* 1). La méthode consiste à faire vibrer en mode longitudinal un barreau de verre accordé en demi-longueur d'onde à la fréquence de résonnance de l'ensemble émetteur-amplificater-outil de travail. Les ultrasons sont produits par un émetteur à électrostriction du type « sandwich »; la puissance électrique appliquée à cet émetteur est comprise entre 0 et 200 W. La mise en résonnance du barreau se traduit par l'établissement d'une onde stationnaire.

La température est relevée à l'aide de deux thermocouples : l'un est logé dans un trou percé suivant l'axe de l'échantillon, l'autre, est placé au voisinage d'une face du barreau (à 0,1 mm de celle-ci). Un troisième thermocouple permet d'assurer la régulation de la température moyenne du four.

Le four de traitement utilisé possède des fenêtres longitudinales en verre de silice qui permettent de suivre entre polariseurs croisés, l'évolution de l'échantillon au cours du traitement thermique et ultrasonore.

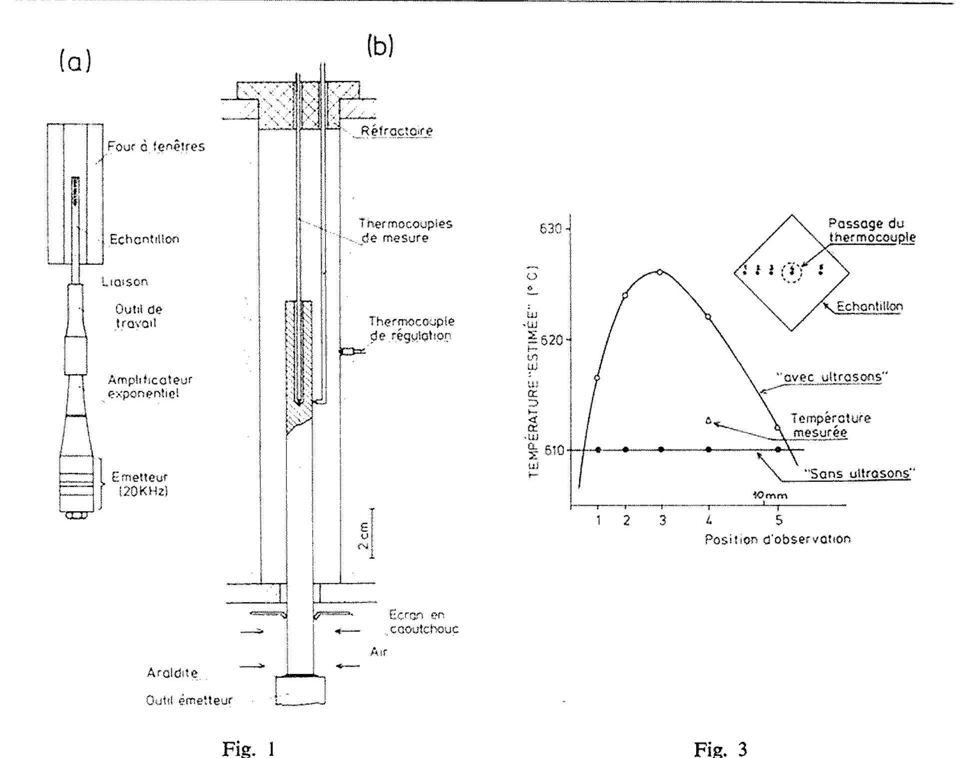


Fig. 1 Fig. 3

Fig. 1. — (*a*) Schéma de principe de l'ensemble expérimental de traitement du verre par ultrasons. (*b*) Détail montrant l'échantillon en position de traitement et l'emplacement des thermocouples.

Fig. 3. — Température mesurée et températures « estimées » pour différentes positions de la section droite du barreau tangente au fond du logement du thermocouple central.

Effet localisé de cristallisation dû aux ultrasons. — L'application des ultrasons à partir de 480°C entraîne une modification du gradient de température le long de l'échantillon (*fig.* 2 *a*) et provoque un *échauffement localisé* au fond du logement du thermocouple de 130°C en 4 minutes environ (*fig.* 2 *b*). Dans cette zone, les mesures de température révèlent un gradient de température de 6 à 8°/mm suivant l'axe et dans le plan perpendiculaire. La biréfringence que l'on observe à cet endroit à la fin du traitement est due à la présence de cristaux de disilicate de lithium.

Explication de la planche

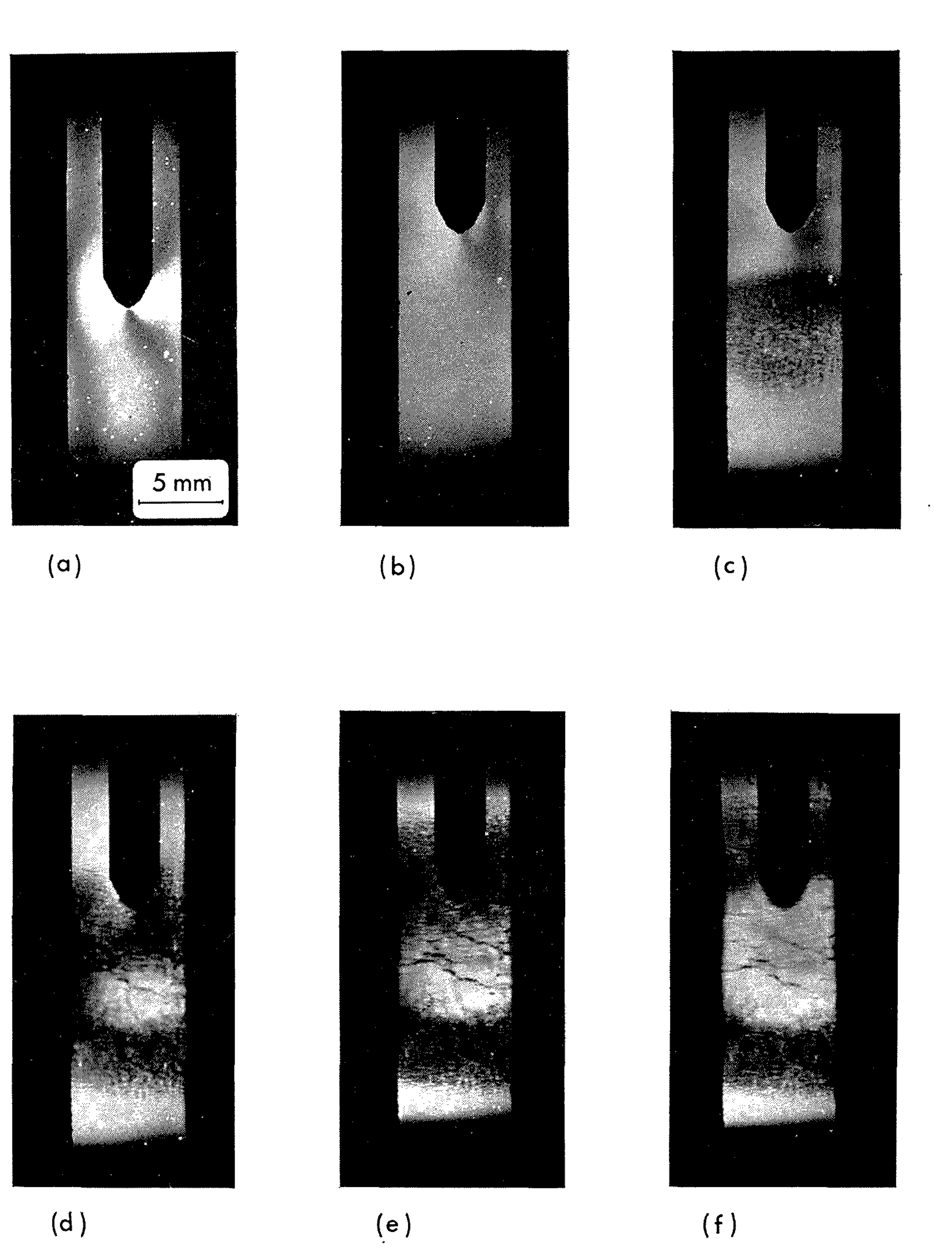
Formation et développement d'une zone vitro-cristalline
sous l'influence du champ ultrasonore.

Température du four affichée : 540°C; puissance électrique appliquée à l'émetteur : 70 W.

Avant l'application des ultrasons : (*a*) T = 110°C.

En présence des ultrasons : (*b*) T = 370°C, *t* = 1 mn; (*c*) T = 570°C, *t* = 9 mn; (*d*) T = 585°C, *t* = 13 mn; (*e*) T = 600°C, *t* = 15 mn; (*f*) T = 610°C, *t* = 17 mn.

(T est la température mesurée au fond du logement du thermocouple central et *t* le temps de traitement compté à partir de l'application des ultrasons.)


5 mm
(a)
(b)
(c)
(d)
(e)
(f)

La formation et le développement de la zone vitro-cristalline ont été photographiés. Dans la séquence donnée sur la planche I on distingue les étapes suivantes : (*a*) avant l'application des ultrasons le champ est éteint et seule apparaît la biréfringence due aux contraintes d'origine thermiqe; (*b*) les ultrasons introduisent une biréfringence supplémentaire et le champ s'éclaire uniformément; (*c*) une partie très localisée de l'échantillon se dépolit; (*d*) au centre de la zone dépolie apparaît un domaine biréfringent : c'est le début de la cristallisation; (*e*) et (*f*) la zone vitro-cristalline se développe et le front supérieur se propage vers l'extrémité libre du barreau. En (*f*), il a atteint le fond du logement du thermocouple et la température mesurée est alors de 610°C.

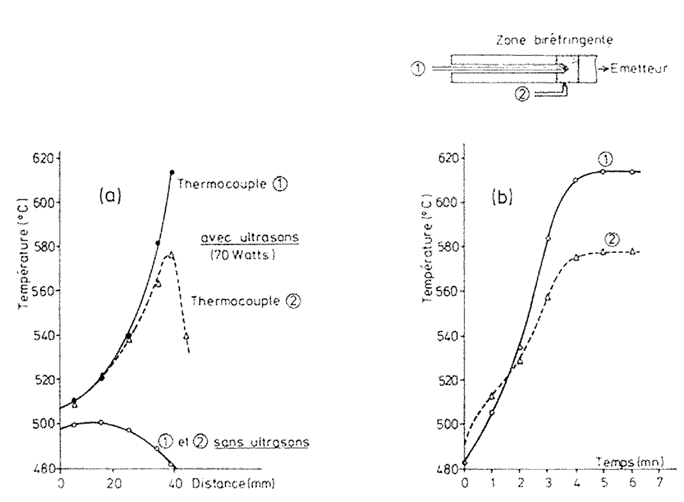


Fig. 2. — (*a*) Répartition axiale de la température : (1) au cœur de l'échantillon et (2) à sa surface (*b*) Évolution de la température au cours du temps après l'application des ultrasons : (1) au fond du logement axial et (2) à la surface de l'échantillon pour la même section droite.

La position de la zone vitro-cristalline est caractéristique et reproductible. Dans une onde stationnaire, la transformation de l'énergie ultrasonore en chaleur se fait principalement dans la région nodale de déplacement, en effet la déformation y est maximale. Compte tenu du gradient de température le long du barreau, la portion transformée qui résulte d'un échauffement doit se situer dans une région de déformation importante. Pour que la cristallisation localisée se produise, la température *en présence d'ultrasons* doit atteindre le domaine de transition vitreuse du verre dans la zone de déformation maximale de l'onde stationnaire ou en son voisinage.

L'observation au microscope optique par réflexion d'une section droite du barreau tangente au fond du logement montre une grande dispersion de la taille des cristaux de disilicate de lithium. La comparaison avec un échantillon témoin traité dans les mêmes conditions (température et temps) sans ultrasons révèle un doublement du rayon moyen des cristaux en présence d'ultrasons pour la même position (fond du logement du thermocouple). A partir de la courbe de vitesse de croissance des cristaux [déterminée pour le même verre en absence d'ultrasons (2)], nous avons *estimé* les températures auxquelles devraient être portés *sans ultrasons* des échantillons afin d'obtenir la même taille des cristaux que ceux formés dans différentes positions du barreau en présence d'ultrasons (*fig.* 3).

Pour la position 4 qui correspond à celle du thermocouple central, l'écart de 10°C entre la température mesurée et la température « estimée » est trop faible pour considérer ce doublement du rayon comme significatif et conclure à un effet spécifique des ultrasons.

La vitrocéramisation *locale* apparaît simplement comme la conséquence de l'échauffement produit par l'absorption d'énergie ultrasonore dans une zone de déformation maximale.

NUCLÉATION EN PRÉSENCE D'ULTRASONS. — Dans un deuxième stade, la nucléation seule a été étudiée en effectuant le traitement aux ultrasons à une température en dessous de la température du maximum de la courbe de vitesse de nucléation (485°C). La zone de déformation maximale (zone d'échauffement) ainsi que la zone de déformation nulle (extrémité du barreau) ont été considérées. La comparaison avec des échantillons témoins soumis à un traitement thermique seul, à des températures qui tiennent compte de l'échauffement dû aux ultrasons, n'a montré aucune influence du champ ultrasonore sur la nucléation des cristaux de disilicate de lithium. Si l'on se réfère à la théorie de la nucléation homogène, on en déduit que la barrière cinétique de nucléation qui contrôle la formation des germes pour les surfusions importantes n'est pas modifiée par les ultrasons.

En conclusion, la présente étude montre que si l'on traite le verre depuis la température ambiante jusqu'à une température voisine de son domaine de transformation et si l'on tient compte de l'échauffement supplémentaire produit par les ultrasons, le changement de phase verre-cristal est identique à celui que l'on pourrait obtenir par un traitement thermique classique.

(*) Séance du 30 juin 1975.

(1) J. ZARZYCKI, dans *Recent Advances in Science and Technology of Materials*, A. BISHAY éd., 2, Plenum, New York, 1973, p. 193.

(2) J. P. MAZEAU, *Thèse Docteur-Ingénieur*, Montpellier, 1975.

Laboratoire de Science des Matériaux,
Laboratoire des Verres du C.N.R.S.,
Université de Montpellier II,
34060 *Montpellier-Cedex.*

PHOTOCHIMIE. — *Réaction bimoléculaire de désactivation d'états excités électroniques en régime diffusionnel non-stationnaire; exemple de l'inhibition de la fluorescence du naphtalène par le biacétyle.* Note (*) de MM. **Jean-Claude André**, **Michel Bouchy** et **Michel Niclause**, transmise par M. Jean Barriol.

La désactivation bimoléculaire d'états excités électroniques fait apparaître une compétition entre la disparition de l'état excité et l'établissement d'un régime diffusionnel entre les espèces réagissantes. Une représentation théorique et l'analyse d'un cas expérimental typique sont présentées.

Position du problème. — Considérons une population homogène de molécules B de faible concentration (B), en solution dans un solvant inerte. Si l'on fait apparaître dans cette solution des molécules A réactives en très faible concentration (par exemple par excitation lumineuse homogène), elles vont réagir avec B selon le processus :

$$A + B \rightarrow C.$$

Si l'on suppose que chaque choc entre une molécule A et une molécule B est efficace (c'est-à-dire que lorsque deux molécules A et B arrivent au contact l'une de l'autre, il y a formation d'une molécule C en un temps infiniment court), on peut déterminer la constante de vitesse k de la réaction pour les molécules A formées à l'instant $t = 0$ à partir de la loi de Fick [(1), (2)] :

$$\frac{\partial (B)}{\partial t} = D \Delta (B).$$

L'intégration d'un tel système conduit à l'expression suivante de la constante de vitesse instantanée $k(t)$ du processus de réaction entre A et B, en faisant l'hypothèse que les molécules sont sphériques :

$$k(t) = k_0 \left(1 + \frac{\sigma}{\sqrt{\pi D t}}\right),$$

avec $k_0 = 4 \pi N \sigma D$, où les symboles suivants représentent :

σ : la distance intermoléculaire de choc (cm);

N : le nombre d'Avogadro;

D : la somme des coefficients de diffusion des deux espèces réactives (cm^2/s).

Pour des temps grands devant σ^2/D, $k(t)$ est pratiquement égal à k_0, un *régime diffusionnel stationnaire* est atteint, la constante de vitesse instantanée est alors sensiblement indépendante du temps.

En revanche, pour des temps inférieurs à σ^2/D ou de l'ordre de σ^2/D, $k(t)$ varie notablement avec le temps; on parlera alors de *régime diffusionnel non stationnaire.*

Si maintenant on considère la désactivation d'un ensemble de molécules excitées A*, formées à l'instant $t = 0$, par le désactivant B, selon le processus limité par la diffusion suivant :

$$A^* + B \rightarrow \text{disparition de } A^*,$$

on pourra définir deux possibilités :

– si la durée de vie τ de l'espèce excitée (en l'absence de B) est grande vis-à-vis de σ^2/D, la constante *apparente* moyenne de désactivation k_a sera pratiquement égale à k_0,

– si τ est de l'ordre de grandeur de σ^2/D ou inférieur à σ^2/D (conditions de régime diffusionnel non stationnaire), la constante apparente moyenne sera supérieure à k_0 ($k_a > k_0$). En effet, pour des concentrations d'inhibiteur faibles, k_a peut être représentée par la relation :

$$k_a = k_0\left(1 + \frac{\sigma}{\sqrt{D\tau}}\right).$$

Visualisation du phénomène. Droite de Stern-Volmer. — La concentration stationnaire en molécules A* est donnée à une constante près par l'intensité I_F d'émission (fluorescence par exemple) de cette molécule excitée.

Si I_F^0 est cette intensité émise en l'absence de molécules B et I_F la même grandeur en présence de molécules B en concentration (B), on peut écrire :

$$I_F^0/I_F = 1 + k_0\tau(B),$$

expression analytique de la droite de Stern-Volmer, k_0 désignant la constante de vitesse du processus de désactivation (considéré comme totalement efficace).

Cette relation n'est valable que tant que τ est assez grand pour que s'établisse le régime diffusionnel stationnaire. Dans le cas contraire, la constante de vitesse apparente n'est plus indépendante de la concentration (B). On obtient alors une représentation de I_F^0/I_F *vs* (B) qui n'est plus linéaire. La description exacte du phénomène conduit à l'expression générale :

$$\frac{I_F^0}{I_F} = [1 + k_0\tau(B)]\,\frac{1}{\int_0^\infty e^{-u-\lambda\sqrt{u}}\,du},$$

avec

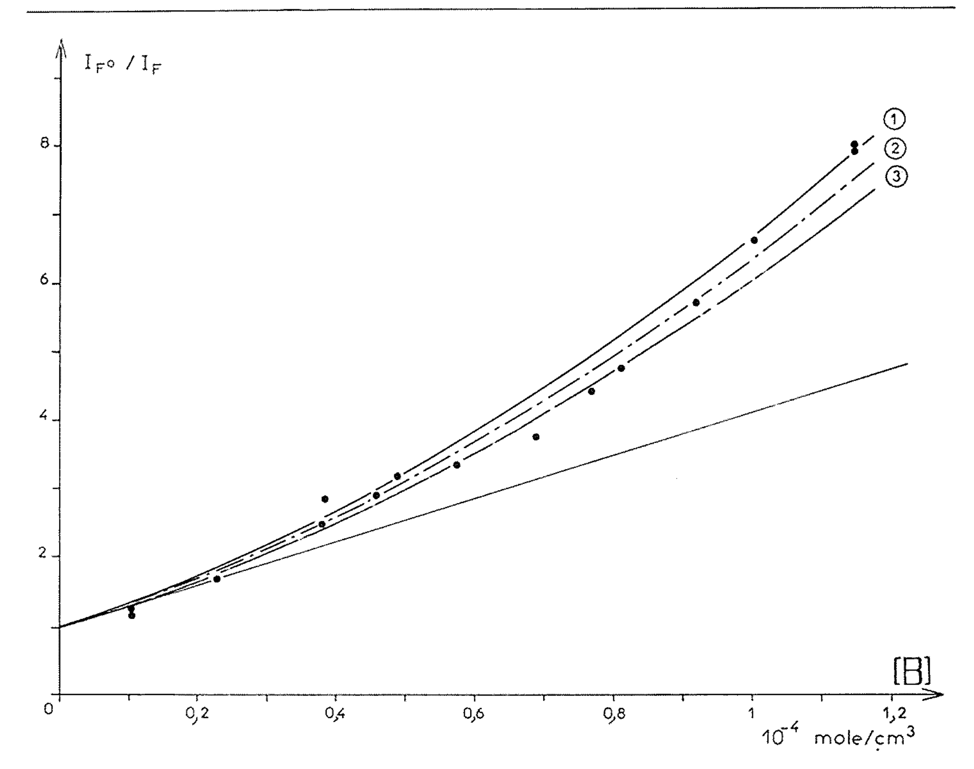
$$\lambda = \frac{2k_0\sigma(B)}{\sqrt{\pi D(1/\tau + k_0(B))}}.$$

Étude d'un cas expérimental. — A titre d'exemple, nous rapportons nos résultats relatifs à la désactivation par le biacétyle B de l'état excité singulet du naphtalène N*.

La désactivation a lieu selon le mécanisme suivant ([3]) :

$$(2) \qquad N^* + B \underset{(b)}{\overset{(a)}{\rightleftarrows}} [N, B]^* \overset{(c)}{\rightarrow} \text{disparition de } N^*,$$

[N, B]* désignant un complexe biacétyle-naphtalène dans un état excité.



Mise en évidence d'écarts à la droite de Stern-Volmer lors de l'inhibition de la fluorescence du naphtalène par le biacétyle.

Excitation : 312 nm ; analyse : 335 nm ; température : 22° C ; solvant : cyclohexanol.

Courbes théoriques calculées en prenant $D = 10^{-6}$ cm²/s et (1) $\sigma = 16$ Å ; (2) $\sigma = 15$ Å ; (3) $\sigma = 14$ Å.

Remarque. — Cette courbe a été corrigée pour tenir compte de l'absorption parasite d'une partie de la lumière excitatrice par le biacétyle.

En solvant suffisamment visqueux, le processus (*b*) de décomposition du complexe devient pratiquement négligeable devant le processus (*c*) de désactivation ([5]) et le mécanisme est sensiblement équivalent à un processus constitué par un choc simple :

(3) $$N^* + B \rightarrow \text{disparition de } N^*.$$

Nos expériences ont été réalisées dans le cyclohexanol, solvant relativement visqueux (viscosité de 68 cp). L'hypothèse d'un processus par choc simple est vérifiée par ailleurs en observant que la constante de vitesse du processus est sensiblement proportionnelle à l'inverse de la viscosité du solvant dans le domaine d'étude.

La représentation de I_F^0/I_F vs (B) donnée sur la figure fait apparaître la compétition entre la diffusion et la disparition des molécules excitées.

On observe en effet que la représentation de I_F^0/I_F vs (B) n'est pas une droite, mais présente un courbure importante mettant en évidence le phénomène décrit ci-dessus.

Le traitement mathématique des valeurs expérimentales (méthode itérative ou méthode d'optimisation) conduit aux valeurs de σ et D suivantes [avec une valeur de τ de 75 ns (3)] :

$$\sigma \simeq 15\,\text{Å}, \qquad D \simeq 1{,}5.10^{-7}\ \text{cm}^2/\text{s}$$

dont les ordres de grandeur sont compatibles avec les données de la littérature (4).

La courbe théorique calculée à partir de ces valeurs a été représentée sur la figure, ainsi que les points expérimentaux.

CONCLUSION. — Le modèle décrit ci-dessus permet donc d'interpréter correctement les variations non linéaires de I_F^0/I_F avec la concentration en inhibiteur et conduit à une estimation convenable des grandeurs σ et D.

Ce modèle est toutefois limité à des mécanismes assimilables à un choc simple et un modèle plus complexe permettant de traiter le cas général est actuellement en cours d'élaboration.

(*) Séance du 23 juin 1975.

(1) R. M. NOYES, *Progress in Reaction Kinetics*, Pergamon Press, G. PORTER Ed., 1, 1961, p. 129.

(2) J. M. FRANCK et S. J. WAWILOV, *Z. Naturforschung.*, 8 *a*, 1953, p. 532, B. SVESHNIKOFF, *Acta Physicochim. U. R. S. S.*, 3, 1935, p. 257.

(3) J. B. BIRKS et M. SALETE, *Proc. Phys. Soc. London*, 3, 1970, p. 417.

(4) H. TYRELL, *Diffusion and Heat Flow in Liquids*, London Butterworths, 1961, p. 126.

(5) En accord avec le principe de micro-réversibilité, la constante de vitesse du processus (*b*) est en effet, comme celle du processus (*a*), inversement proportionnelle à la viscosité du milieu.

I. N. P. et Université I de Nancy,
Laboratoire de Chimie générale
E. R. A. n° 136 du C. N. R. S.,
1, *rue Grandville,*
54042 *Nancy Cedex.*

SPECTROCHIMIE MOLÉCULAIRE. — *Influence des perturbations vibroniques sur l'activité optique du norcamphre.* Note (*) de MM. **Henri-Pierre Gervais** et **Xavier Desalbres**, présentée par M. Alfred Kastler.

La force rotatoire associée à la transition (n → π*) du norcamphre présente une variation considérable avec la température. Tout effet conformationnel étant ici exclu, ce phénomène met en jeu les vibrations du squelette moléculaire et s'interprète quantitativement grâce au modèle vibronique de Weigang, en s'appuyant sur les fréquences expérimentales de vibration observées en infrarouge.

L'activité optique d'une molécule dépend essentiellement de sa nature et de sa géométrie; pour un chromophore déterminé, le carbonyle par exemple, la force rotatoire R_{AB} associée à une transition électronique A → B est extrêmement sensible aux modifications du squelette moléculaire, et ses variations avec la température fournissent un moyen d'étude très précieux des équilibres conformationnels ([1]).

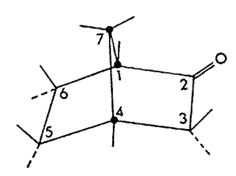


Fig. 1. — Squelette de la bicyclo [2.2.1] heptanone-2 (norcamphre).

En fait, cependant, toute force rotatoire moléculaire dépend de la température, même en l'absence d'échanges conformationnels. Un exemple particulièrement remarquable est fourni par le norcamphre (bicyclo [2.2.1] heptanone-2), dont le squelette bicyclique est particulièrement tendu et rigide (*fig.* 1), donc incapable de mobilité conformationnelle, et dépourvu de substituant susceptible de présenter une mobilité interne (il constitue d'ailleurs l'un des rares exemples de molécule asymétrique possédant simultanément ces qualités). La force rotatoire associée à la transition $n \to \pi^*$, vers 3 000 Å ([2]), varie considérablement avec la température (*fig.* 2).

La force rotatoire totale mesurée R_{AB} (classiquement par intégration de la courbe de dichroïsme circulaire correspondante) est la somme des forces rotatoires partielles $R_{Aa \to Bb}$ associées aux diverses transitions vibroniques composantes $Aa \to Bb$ (nous désignerons respectivement par les indices a et b les sous-niveaux vibrationnels associés aux états électroniques fondamental et excité A et B). Weigang ([3]) a appliqué à l'activité optique la technique des perturbations vibroniques développée antérieurement par d'autres auteurs pour la structure vibrationnelle des bandes d'absorption électroniques; la force rotatoire associée à la transition $Aa \to Bb$ est, au premier ordre :

$$\text{(I)} \qquad R_{Aa\to Bb} = R^0_{AB}[(a\,|\,b)]^2 + \sum_r \left(\frac{\partial R_{AB}}{\partial Q_r}\right)_0 [(a\,|\,b)(b\,|\,Q_r\,|\,a)] + \frac{1}{2}\sum_{r,s}\left(\frac{\partial^2 R_{AB}}{\partial Q_r\,\partial Q_s}\right)_0 [(a\,|\,Q_r\,|\,b)(b\,|\,Q_s\,|\,a)],$$

où R^0_{AB} est la force rotatoire électronique associée à la géométrie d'équilibre de la molécule,

Q_r ou Q_s la coordonnée normale associée à l'un des (3 N−6) modes de vibration moléculaire. Après sommation sur les divers états vibrationnels a et b, et en utilisant les règles de sommation classiques, on obtient :

$$R_{AB} = \sum_{a,b} R_{Aa \to Bb} = R^0_{AB} + \sum_r R^{(2)}_{AB}(r) \langle Q_r^2 \rangle_A, \quad \text{(II)}$$

où $\langle Q_r^2 \rangle_A$ est la valeur quadratique moyenne de Q_r dans l'état électronique fondamental. Pour des vibrations harmoniques (ce qui constitue dans la plupart des cas une excellente approximation jusqu'à la température ordinaire), on a

$$\langle Q_r^2 \rangle = \frac{h}{8\pi \nu_r} \coth \frac{h\nu_r}{2kT},$$

où ν_r est la fréquence de vibration du mode r dans l'état électronique fondamental. D'où

$$R_{AB} = R^0_{AB} + \sum_r A_r \coth \frac{h\nu_r}{2kT}. \quad \text{(III)}$$

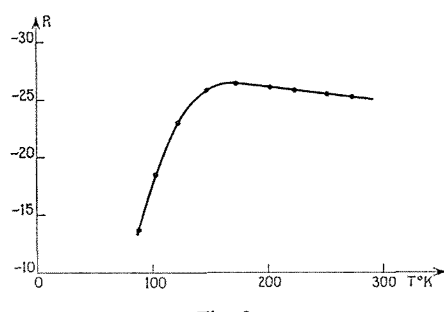


Fig. 2

Sous cette forme, la force rotatoire totale de la transition A → B est la somme de sa valeur R^0_{AB} pour la géométrie moléculaire d'équilibre et des contributions dues aux diverses vibrations.

Dans l'intervalle des températures actuellement accessibles à l'expérience (de −196 à +30°C), la fonction coth ($h\,\nu_r/2kT$) ne diffère de 1 de manière significative que pour des fréquences de vibration inférieures à 700 cm^{-1} ; aussi les vibrations de basse fréquence, qui correspondent souvent à des mouvements de torsion du squelette moléculaire, sont-elles seules responsables des variations observées; pour les autres, en particulier la vibration d'élongation du carbonyle, la contribution vibronique à R_{AB} se réduit dans cet intervalle de températures à un terme constant qui s'additionne à R^0_{AB} pour fournir une constante expérimentale A_0.

Dans le cas du norcamphre, l'expérience fournit pour les basses fréquences de vibration les valeurs suivantes ([4]) : 127,2; 228; 375; 434; 466; 516; 546; 580; 608; 678; 758; 791; 854; 875; 914; 943,3; 957,7; 1 004,7 cm^{-1}.

Nous avons tenté d'ajuster les fréquences et coefficients de la relation (III) aux valeurs expérimentales de R_{AB} (T) dessinées dans la figure 2. Ce travail d'optimisation, effectué suivant le test statistique du χ^2 ou par une régression multiple ([5]), fournit plusieurs solutions convenables, compte tenu des incertitudes expérimentales (la courbe calculée, dans les

divers cas, est pratiquement indistinguable de la courbe expérimentale); de manière remarquable, les fréquences optimales ainsi obtenues appartiennent toutes à la liste des valeurs expérimentales infra-rouges ci-dessus, qui proviennent d'une source totalement indépendante. Les deux solutions les plus significatives ne mettent en jeu que trois ou quatre vibrations, en particulier celle dont la fréquence 228 cm^{-1} correspond à une déformation asymétrique du squelette de la cyclopentanone [6]; ce sont :

(*a*)	ν_r (cm^{-1})	-	127,2	228	375	434
	A_r	136,717	− 28,311	− 243,85	2 224,10	− 2 088,48
(*b*)	ν_r (cm^{-1})	-	127,2	228	608	-
	A_r	118,838	−142,385	334,550	−300,357	-

Bien qu'il soit encore prématuré de préciser avec plus de certitude l'influence de chaque mode de vibration, la cohérence du modèle vibronique et des données expérimentales fournies par deux sources indépendantes (telle que l'indique par exemple le test du χ^2) permet d'affirmer que :

– les perturbations vibroniques peuvent contribuer de manière considérable à la force rotatoire et masquer complètement sa valeur R^0_{AB} pour la géométrie moléculaire d'équilibre; en particulier sa mesure à la température ordinaire, à partir de laquelle la plupart des corrélations ont été effectuées jusqu'ici, n'a rien à voir avec R^0_{AB}, grandeur électronique sur laquelle ont été élaborés la plupart des raisonnements qualitatifs ou quantitatifs, notamment la règle des octants;

– toute étude cohérente visant à isoler la part de R^0_{AB} et des perturbations vibroniques doit comporter un ensemble de mesures de dichroïsme circulaire à basse température, en s'approchant le plus possible du zéro absolu, et une détermination précise des fréquences de vibration dans l'état fondamental.

(*) Séance du 30 juin 1975.

(1) L. Velluz, M. Legrand et M. Grosjean, *Optical Circular Dichroism*, Academic Press, New York, 1965.

(2) M. Legrand (Centre de Recherches Roussel-Uclaf) s'est intéressé à cette étude. Les mesures, effectuées sur un Dichrographe « Roussel-Jouan », ont été faites sur un échantillon de (1S,4R) norcamphre préparé par X. Desalbres par oxydation du norbornéol obtenu selon le mode opératoire de S. Winstein et D. Trifan *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 1151.

(3) O. E. Weigang. *J. Chem. Phys.*, 43, 1965, p. 3609.

(4) Les mesures de spectrométrie infrarouge ont été effectuées grâce à Mlle M.-L. Josien au Laboratoire de Spectrochimie moléculaire du C. N. R. S. (Thiais), par X. Desalbres et Mme Le Calvé.

(5) La régression multiple a été effectuée avec l'aide de J. Coursol.

(6) H. E. Howard-Lock et G. W. King, *J. Mol. Spectroscopy*, 35, 1970, p. 393.

Laboratoire de Chimie
de l'École Normale Supérieure,
24, *rue Lhomond,*
75005 *Paris.*

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Propriétés physicochimiques des solutions macromoléculaires de faible degré de polymérisation.* Note (*) de Mme **Anne-Marie Meffroy-Biget**, MM. **Ander Unanue**, **Pierre Stevenoot** et **Mohamed Sadok Roudesli**, présentée par M. Georges Champetier.

Obtenant, par une nouvelle méthode, la constante k' de Huggins avec plus de précision, il est possible de montrer que k' exprimé en fonction du degré de polymérisation $\overline{DP}$, est une courbe en (S) et ceci pour deux systèmes : l'acétate de polyvinyle-acétone et la polyphénylvinylcétone-benzène.

Les asymptotes sont parallèles à l'axe des $\overline{DP}$, d'ordonnée commune 2, nombre calculé par Einstein pour le monomère et spécifique du système, en accord avec Berry, pour un certain seuil de $\overline{DP}$ respectivement 0,35 et 0,45.

L'étude des propriétés physicochimiques des solutions macromoléculaires de faible degré de polymérisation ($20 \leqq \overline{DP} \leqq 250$) est délicate à plus d'un titre; c'est pourquoi il existe peu de publications dans ce domaine [1].

Dans ces conditions la constante k' de Huggins varie en raison inverse de $\overline{DP}$ [1]. Il est alors absolument nécessaire de posséder des échantillons quasi isomacromoléculaires que nous avons effectivement obtenus par application de la méthode de fractionnement en triangle [[2], [3]].

Par ailleurs, la précision sur la détermination expérimentale de la viscosité spécifique $\eta_{sp} = (\eta - \eta_0)/\eta_0$ (où η et η_0 sont respectivement la viscosité de la solution et du solvant), décroît lorsque $\overline{DP}$ décroît en sorte qu'il est nécessaire d'augmenter la concentration au delà de 1 %, limite d'application de la formule approchée de Huggins [4]. C'est la recherche d'une nouvelle interprétation des résultats expérimentaux qui fait l'objet de cette deuxième note.

NOUVELLE INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX POUR LES SOLUTIONS MACROMOLÉCULAIRES DE FAIBLE DEGRÉ DE POLYMÉRISATION. — La constante k' de Huggins s'introduit dans la relation générale [[5]-[6]] :

$$\eta_{sp}/c = |\eta| + k'|\eta|^2 C + \sum_{i=2}^{i=\infty} k'^i |\eta|^{i+1} c^i; \tag{1}$$

où η_{sp} est la viscosité spécifique; c la concentration exprimée en gramme par décilitre; $|\eta|$ la viscosité intrinsèque, limite du nombre viscosimétrique η_{sp}/c quand c tend vers zéro.

En général cette relation est réduite à ses deux premiers termes :

$$\eta_{sp}/c = |\eta| + k'_c |\eta|^2 c \tag{2}$$

Dans ces conditions on néglige le reste de la série ce qui n'est plus possible pour des solutions de faible masse moléculaire.

Les relations (1) et (2) permettent d'expliciter k'_c :

$$k'_c = k' + \sum_{i=2}^{i=\infty} k'^i |\eta|^{i-1} . c^{i-1} \tag{3}$$

où k'_c est une fonction des puissances de c.

C'est Ibrahim [7] qui a mis en évidence la variation de k'_c en fonction de c en comparant la relation (2) à celle de Schulz-Blaschke [8].

(4) $$\eta_{sp}/c = |\eta| + k_{SB} |\eta| \eta_{sp};$$

en fait $k_{SB} = k'$ par l'identification mathématique [9] :

(5) $$\eta_{sp}/c = |\eta|(1 + k_{SB}\eta_{sp}) = |\eta| \sum_{i=0}^{i=\infty} k'^i |\eta|^i c^i.$$

Ibrahim [7] établit alors la relation :

(6) $$k'_c = k' \frac{\eta_{sp}}{|\eta| c}$$

En notant que d'après [4] $\eta_{sp}/c = 1 + k' \eta_{sp}$, nous obtenons pour k'_c une relation linéaire en fonction de η_{sp} ce qui permet d'accroître le domaine des concentrations.

(7) $$k'_c = k' + k'^2 \eta_{sp}.$$

La relation a été vérifiée à moins de 1 % pour deux systèmes jusqu'à des concentrations de 3 %.

D'un point de vue pratique, il suffit de déterminer k'_c à partir de la relation (2), puis de vérifier la relation (7) pour obtenir k' qui doit être à la fois l'ordonnée à l'origine et la racine carrée du coefficient angulaire. Dans ces conditions k' est obtenue avec une erreur maximale de 2 %.

Résultats. — La méthode est appliquée à deux systèmes à 25°C :

— le système (A) déjà investigué par Moore et Murphy [10] pour des $\overline{DP} \geqq 500$ est l'acétate de polyvinyle P.V.Ac. en solution dans l'acétone [11].

— le système (B) est la polyphénylvinylcétone synthétisée au laboratoire en solution dans le benzène [12].

Chaque système est caractérisé par les coefficients K et α de la relation de Mark-Houwink [[13], [14]] :

$$|\eta| = KM^\alpha$$

ce qui permet de déterminer la masse viscosimétrique et de ce fait le $\overline{DP}$.

Système (A) : $K = 10^{-4}$; $\alpha = 0,8$;

Système (B) : $K = 3,610^{-4}$; $\alpha = 0,64$;

k' exprimé en fonction de $\overline{DP}$, est une courbe en (S) sensiblement la même pour les deux systèmes (A) et (B) (figure 1).

Ces deux courbes ont un départ tangentiel commun parallèle à l'axe des $\overline{DP}$, d'ordonné 2, valeur de k' calculée par Einstein [15] pour le monomère $\overline{DP} = 1$ (partie en pointillée), puis elles tendent vers une nouvelle limite spécifique du système, pour un certain seuil de $\overline{DP}$, en accord avec la théorie de Berry [16] soit $k'_{\lim} = 0,34$ pour le système (A) et $k'_{\lim} = 0,45$ pour le système (B).

Les valeurs de $\overline{DP}$, à partir desquelles la courbe à l'origine quitte la tangente, augmentent quand α diminue ce qui expliquerait peut-être la valeur k' voisine de 2 dans le cas des globulines pour des $\overline{DP}$ importants.

Enfin, si α tend vers 1, le seuil de $\overline{DP}$ correspondant à la valeur limite k'_{lim} devrait être si faible que pour ce type de système, investigué par Staudinger [17], il était normal de considérer k' comme indépendant du degré de polymérisation.

Ces résultats sont en parfait accord avec les observations déjà faites. Ils confirment le point de vue de Dreval [18] qui pense que l'on passe de façon continue des propriétés physicochimiques des solutions de monomères aux solutions de polymères. Il faut toutefois noter que dans la zone de transition certaines constantes cessent de l'être, ce qui explique les difficultés rencontrées jusqu'à présent dans l'étude des solutions de polymères de faible $\overline{DP}$. Les détails concernant ce travail seront donnés par ailleurs [19].

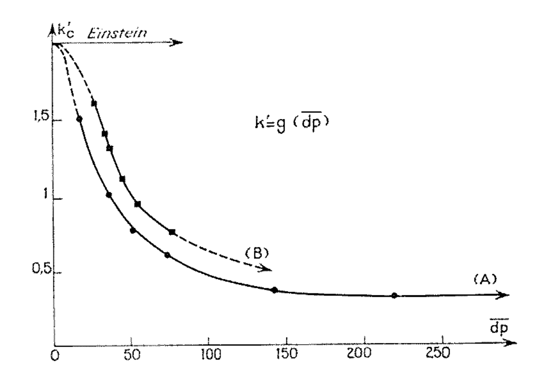


Fig. 1

(A) Acétate de polyvinyle-acétone, 25°C, K = 10^{-4}, α = 0,80.
(B) Polyphénylvinylcétone-benzène, 25°C, K = $3{,}6.10^{-4}$, α = 0,64.

(*) Séance du 7 juillet 1975.

(1) A. M. Meffroy-Biget, A. Unanue et P. Stevenoot, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 179.
(2) A. M. Meffroy-Biget, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1707.
(3) A. M. Meffroy-Biget, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 913.
(4) M. L. Huggins, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 2716-2719.
(5) M. L. Huggins, *J. Chem., Phys.*, 42, 1938, p. 911.
(6) M. L. Huggins, *J. Appl. Phys.*, 10, 1939, p. 700.
(7) F. W. Ibrahim, *J. Pol. Sci.*, *A* 3, 1965, p. 469-478.
(8) G. W. Schulz et Blaschke, *J. Prakt. Chem.*, 158, 1941, p. 130-135, et 139, 1941, p. 146-154.
(9) A. M. Meffroy-Biget, *J. Poly. Sci. physical Section* (à paraître).
(10) W. D. Moore et M. Murphy, *J. Pol. Sci.*, 56, 1962, p. 519-532.
(11) P. Stevenoot, *Thèse d'Ingénieur C.N.A.M.*, Paris, février 1974.
(12) M. S. Roudesli, *Thèse 3e cycle*, Rouen, juillet 1975.
(13) H. Mark, *Der Feste KOPER*, H., Leipzig, 1938, p. 103.
(14) A. R. Houwink, *J. Prak. Chem.*, 157, 1940, p. 15.
(15) A. Einstein, *Ann. Phys.*, 19, 1906, p. 289, et 34, 1911, p. 591.
(16) J. C. Berry, *J. Chem. Phys.*, 46, 1967, p. 1339.
(17) H. Staudinger, *Hochmolskslave Substanzen*, Springer Berlin, 1930.
(18) W. E. Dreval Malkin A Ya at G. O. Botvinnik, *J. Pol. Sci.*, 11, 1973, p. 1055-1076.
(19) A. M. Meffroy-Biget, A. Unanue, P. Stevenoot et M. S. Roudesli (mémoire en préparation).

Faculté des Sciences de Rouen,
76130 *Mont-Saint-Aignan.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Polymérisation anionique du N-carboxy anhydride d'acide α-aminoisobutyrique par des sels alcalins et d'ammonium quaternaire d'acides très faibles.* Note (*) de MM. **Hikaru Sekiguchi** et **Jean-François Doussin** présentée par Georges Champetier.

Le N-carboxy anhydride (NCA) d'acide α-aminoisobutyrique a été polymérisé anioniquement par action du méthanolate de sodium et de sels de sodium ou d'ammonium quaternaire de lactames. L'activité des catalyseurs suivant la nature du cation pour un contre-anion donné se classe dans l'ordre décroissant : $NBu_4^+ \geqq NMe_4^+ > K^+ > Na^+ \gg Li^+$, tandis que, pour un cation donné, l'alcoolate s'est révélé plus actif que les sels de lactames. Du fait que la phase de croissance moléculaire n'est pas très sensible à la variation de la nature de l'anion, ce résultat semble indiquer que l'anion alcoolate accélère la réaction d'amorçage.

Les N-carboxy anhydrides d'α-aminoacides (dénommés couramment NCA) se polymérisent anioniquement lorsqu'ils sont mis en présence de catalyseurs nucléophiles tels que les amines tertiaires et les bases aprotoniques (soude, potasse, méthanolate de sodium, etc.). Bamford et coll. ([1]), d'une part, et Szwarc ([2]), d'autre part, ont étudié en détail cette polymérisation et proposé un mécanisme dit « au monomère activé ». Nous avons précédemment étudié la polymérisation du NCA de l'acide α-aminoisobutyrique par des amines tertiaires et modifié légèrement le mécanisme proposé ([3]). La présente étude traite de la polymérisation du même NCA, catalysée cette fois par les sels aprotoniques. Les catalyseurs utilisés sont le méthanolate de sodium et les sels alcalins et d'ammonium quaternaire de l'α-pyrrolidone ([4]).

Résultats. — Nous reproduisons les résultats de quelques polymérisations dans la figure 1; elle montre que les catalyseurs aprotoniques accélèrent la réaction globale par rapport au cas des amines tertiaires et que le méthanolate de sodium donne des résultats encore meilleurs que ceux du sel d'ammonium quaternaire de l'α-pyrrolidone.

Tableau

Temps du « point de trouble »

(NCA de l'acide α-aminoisobutyrique 2,0 % en mole dans l'acétonitrile; température de polymérisation 20°C)

Catalyseur	Concentration (*) % en mole	Trouble Début	Trouble Confirmé
$N(C_2H_5)_3$	3,0	5 h 30 mn	6 h
$NaOCH_3$	3,0 ou 3,3	3 h	3 h 15 mn
Li pyrrolidone	6,2	3 h	~3 h
Na pyrrolidone	2,8	3 h	~3 h
K pyrrolidone	3,3	2 h 30 à 3 h	3 h
NMe_4 pyrrolidone	2,9 ou 3,3	2 h 30 à 3 h	3 h
NBu_4 pyrrolidone	3,4	2 h 30 mn	3 h

(*) La concentration n'influe que peu sur le temps du « point de trouble ».

La figure 2 représente l'influence de la nature du cation sur la vitesse de polymérisation du NCA de l'acide α-aminoisobutyrique. Elle montre que pour un contre-anion donné (anion lactame dans ce cas), l'activité catalytique décroît selon :

$$NBu_4^+ \geqq NMe_4^+ > K^+ > Na^+ \gg Li^+.$$

Le même ordre, limité aux métaux alcalins, avait d'ailleurs été rapporté pour la polymérisation du NCA du L-glutamate de benzyle ([5]); il est, de plus, identique à celui trouvé pour la polymérisation anionique de lactames ([6]).

Dans le tableau est indiqué le temps nécessaire pour atteindre le « point de trouble ». De même que pour la polymérisation anionique des lactames ([7]), on peut considérer que

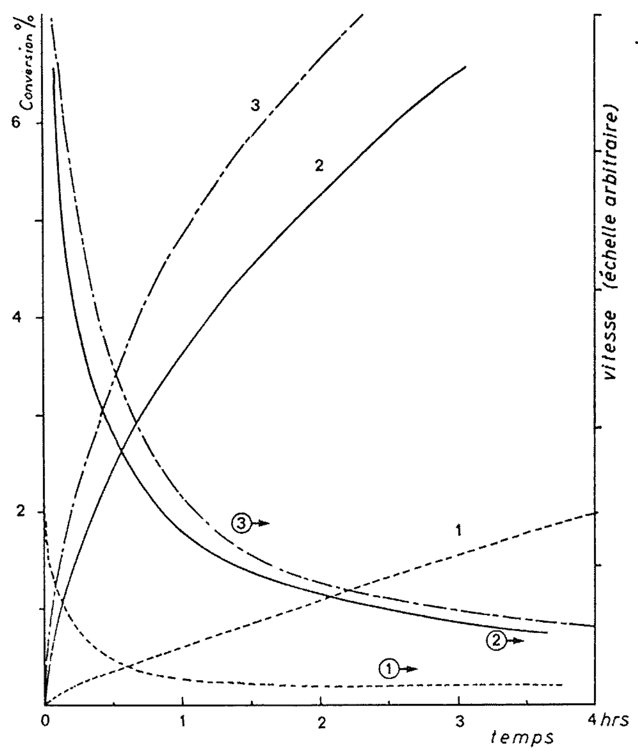


Fig. 1 — Évolution générale et vitesse de polymérisation. NCA de l'acide α-aminoisobutyrique 2,0 moles/ dans l'acétonitrile, à 20°C.

Courbe 1 : triéthylamine, 3,6 % en mole.
Courbe 2 : NMe_4 pyrrolidone, 3,4 % en mole.
Courbe 3 : Méthanolate de sodium, 3,3 % en mole.

ce point correspond à un degré de polymérisation fixe dans les conditions expérimentales de nos polymérisations, donc est caractéristique de la vitesse de croissance moléculaire; cette vitesse varie légèrement avec la nature du cation; pour un cation donné, elle ne semble pas influencée, si ce n'est dans le sens contraire, par la présence de l'anion alcoolate.

Discussion. — La comparaison de nos deux figures fait ressortir que le méthanolate de sodium est un meilleur catalyseur que le sel de sodium de l'α-pyrrolidone, c'est-à-dire que le sel alcoolate accélère la polymérisation par rapport au cas du sel du lactame. Cet effet de l'anion est très important; il l'emporte sur celui du cation dans l'exemple de la figure 1.

On sait que l'anion NCA, espèce active de la polymérisation, se forme *in situ* par échange du cation entre le catalyseur et le monomère; pour le méthanolate de sodium, par exemple :

$$Na^+ \ ^-OCH_3 + NCA \rightleftarrows Na^+ \ ^-NCA + HOCH_3.$$

L'acidité élevée du méthanol par rapport à l'α-pyrrolidone ([8]) devrait normalement défavoriser la polymérisation pour plusieurs raisons : concentration en anion NCA plus faible, méthanolyse d'une partie de NCA, et la même réaction du motif terminal cyclique du polymère aboutissant à la terminaison de la polymérisation. C'est du moins ce qui se produit dans le cas de la polymérisation des lactames ([9]), polymérisation dont le méca-

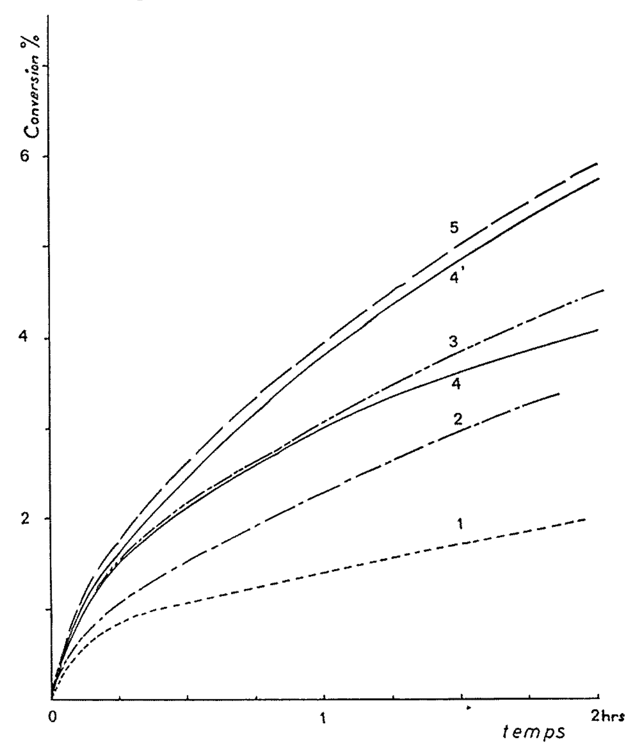


Fig. 2. — Effet de différents cations. Mêmes conditions que la figure 1.
Courbe 1 : Li pyrrolidone, 6,7 %; courbe 3 : K pyrrolidone 3,3 %.
Courbe 2 : Na pyrrolidone, 2,8 %; courbe 4' : NMe_4 pyrrolidone 3,4 %.
Courbe 4 : NMe_4 pyrrolidone, 2,9 %; courbe 5 : NBu_4 pyrrolidone 3,4 %.

nisme est semblable à celui des NCA ([2]). Or, on observe dans la figure 1 des résultats contraires.

Cet effet cocatalytique du méthanol dans la polymérisation anionique des NCA pourrait trouver son explication dans les trois cas suivants : (i) le méthanol donnerait lieu à une polymérisation parallèle à la polymérisation anionique, procédant par un mécanisme tout à fait indépendant, c'est-à-dire la polymérisation aminolytique, (ii) la vitesse de la polymérisation anionique serait déterminée non par l'étape de l'attaque anionique, mais par celle de la neutralisation de la charge ionique formé sur le polymère, (iii) le méthanol interviendrait uniquement dans la phase de l'amorçage et non dans celle de la croissance moléculaire.

On sait que le NCA de l'acide α-aminoisobutyrique ne se polymérise presque pas par l'action du méthanol ([10]), ce qui élimine la première hypothèse. En ce qui concerne la deuxième, quelques résultats plaidant en faveur de la thèse de la limitation de vitesse de polymérisation par l'étape d'attaque anionique sont connus ([11]). Le fait que la réacti-

vité des NCA décroisse avec la substitution en position 4 (glycine > alanine > acide α-aminoisobutyrique) ([12]), d'une part, et le fait qu'on n'obtienne pas un mélange d'oligomères mais une masse de haut polymère dans la polymérisation anionique des NCA, d'autre part, viennent à l'appui de cette thèse.

Ces réflexions nous font pencher pour la troisième hypothèse, d'autant plus qu'elle est compatible avec notre observation portant sur le temps du « point de trouble », qui montre que la réaction de croissance moléculaire n'est pas affectée par l'anion méthanolate. Quant au mode d'action de ce dernier dans la réaction d'amorçage, le problème reste à étudier.

(*) Séance du 7 juillet 1975.

([1]) C. H. Bamford et H. Block, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 4948 et 4992; dans *Polyamino Acids, Polypeptides and Proteins*, M. A. Stahmann, Ed., Wisconsin University Press, Madison, 1962, p. 65.

([2]) M. Szwarc, *Adv. Polymer Sci.*, 4, 1965, p. 1.

([3]) H. Sekiguchi et G. Froyer, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 623; *J. Polymer Sci.*, Part C, (à paraître).

([4]) H. Sekiguchi et P. Tsourkas-Rapacoulia, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 2585.

([5]) M. Idelson et E. R. Blout, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 2387.

([6]) H. Sekiguchi, P. Rapacoulia-Tsourkas et B. Coutin, *J. Polymer Sci.*, *Symposium*, 42, 1973, p. 51.

([7]) H. Sekiguchi, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 1831; *Nippon Kagaku Zasshi*, 88, 1967, p. 573; *Uspekhi Khimii*, 38, 1969, p. 2075.

([8]) A. Caillet, D. Bauer, G. Froyer et H. Sekiguchi, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 1211.

([9]) H. Sekiguchi et B. Coutin, *J. Polymer Sci.*, Polymer Chem. Ed., 11, 1973, p. 1601.

([10]) D. G. H. Ballard et C. H. Bamford, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 355.

([11]) M. Goodman, L. B. Jacobsberg et N. S. Choi, *Israel J. Chem.*, 9, 1971, p. 125; N. S. Choi et M. Goodman, *Biopolymers*, 11, 1972, p. 67.

([12]) M. Frankel et M. D. Bachi, *Biopolymers*, 3, 1965, p. 15.

Laboratoire de Chimie macromoléculaire
associé au C. N. R. S., n° 24,
École supérieure de Physique
et de Chimie industrielles,
10, rue Vauquelin,
75231 Paris Cedex 05.

CHIMIE STRUCTURALE. — *Influence sur le motif* $P_{IV}-NH$ *de la substitution de* O *par* S *dans les diéthylamidophosphates. Étude en spectrographie infrarouge.* Note (*) de

Mme **Raymonde Mathis**, M. **Jacques Khemdoudi**, Mlle **Thérèse Bouissou**, Mme **Michèle Barthelat** et M. **Ferdinand Mathis**, présentée par M. Jean Lecomte.

L'étude des caractéristiques de la vibration de valence NH (fréquences des transitions 0 → 1 et 0 → 2, intensité et largeur de la bande fondamentale, effet du solvant sur la fréquence ν_{0-1}) montre que l'atome d'azote est dans un état d'hybridation voisin de sp_2, plus voisin de sp_2 d'ailleurs dans le système $\rangle$P (→ S) NH que dans $\rangle$P (→ 0) NH.

Les résultats présentés ici (*voir* tableau) constituent une partie de l'étude d'ensemble que nous effectuons sur le motif P—NH dans des composés du phosphore tri, tétra, et pentacoordiné et concernent des composés du type $(EtO)_2P(X)NHR$ (X = O, S).

L'étude en spectrographie infrarouge des vibrateurs P—N et NH renseigne sur l'état électronique de l'atome d'azote, et, par là, sur la multiplicité éventuelle de la liaison P—N.

I. Le vibrateur P—N. — Le nombre d'onde de la vibration de valence P—N (953-965 cm^{-1}) observé dans ces composés est compris entre celui que l'on attendrait pour une liaison simple ($\sim$ 700 cm^{-1}) et une liaison double ($\sim$ 1 300 cm^{-1}); ceci paraît indiquer que cette liaison a un ordre supérieur à l'unité, ce qui est en accord avec une délocalisation du doublet de l'azote dans une orbitale mixte N (p)—P (d). D'autre part, le passage des amidophosphates $(OR)_2P(O)NHR'$ aux thioamidophosphates $(OR)_2P(S)NHR'$ entraîne un abaissement de ν_{P-N} (quelques cm^{-1}) moins important que ne le laisserait prévoir le changement de masse ($m_O = 16$ et $m_S = 32$); la multiplicité de la liaison P—N est vraisemblablement augmentée, ce qui peut compenser la diminution du nombre d'ondes qu'entraînerait la variation de masse.

II. Le vibrateur NH. — Les observations faites sur le vibrateur NH apportent, en fin de compte, des informations plus précises et plus sûres que celles relatives à la vibration P—N; il n'y a pratiquement pas de couplage mécanique entre le mouvement de valence NH et d'autres mouvements de la molécule, et les diverses caractéristiques de la vibration correspondante (nombre d'onde ν_{0-1} et sa variation dans les solvants, anharmonicité, intensité, largeur de bande) en font une « sonde » excellente pour la connaissance de l'état d'hybridation de l'atome d'azote [(1), (2)].

L'ensemble des données rassemblées dans le tableau appelle les remarques suivantes :

1° Les amidophosphates en solution dans le tétrachlorure de carbone montrent entre 3 500 et 3 000 cm^{-1} deux bandes d'absorption correspondant respectivement aux vibrations de valence du groupement NH libre et du groupement NH associé. Les thioamidophosphates montrent une bande libre pour R = C_6H_5, C_6H_{11}, $C(CH_3)_3$ et un doublet pour R = n-C_4H_9, $CH(CH_3)_2$. Ces résultats sont analogues à ceux obtenus par Nyquist (3) pour les composés (OR)(O∅)P(O, S)NHR'. La bande associée correspond vraisemblablement à un polymère cyclique; sa fréquence ne varie pas par dilution; cette bande disparaît pour des concentrations de l'ordre de M/5 000 pour X = O et M/2 000 pour X = S.

TABLEAU

Composés	ν_{0-1} (NH) (cm^{-1})	ν_{0-2} (NH) (cm^{-1})	2 $\Delta\nu_{1-2}$ (NH) (cm^{-1})	S	ν_{CCl_4}-ν_{diox} (NH) (cm^{-1})	A_{0-1} 10^7.$mole^{-1}$.cm	$\Delta\nu_{1/2}$ (cm^{-1})	ν_{P-N} (cm^{-1})
1 $(EtP)_2P$ (O) NHMe	3 441 (3 232)	6 735	149	$1,2_1$	112	$0,9_1$	23	959
2 $(EtO)_2P$ (O) NHEt..................	3 429 (3 221)	6 710	148	$1,2_6$	107	–	–	961
3 $(EtO)_2P$ (O) NH*i*.Pr................	3 418 (3 212)	6 690	146	$1,2_8$	103	–	–	960
4 $(EtO)_2P$ (O) NH*t*.Bu................	3 409 (3 203)	6 670	148	$1,3_9$	95	$0,8_2$	23	961
5 $(EtO)_2P$ (O) NH Φ.................	3 420 (3 198)	–	–	$0,9_4$	160	$1,0_2$	21	955
6 $(EtO)_2P$ (O) NHC_6H_{11}.............	3 417 (3 212)	6 691	143	$1,3_4$	107	–	–	958
7 $(EtO)_2P$ (O) NH $(CH_2)_2$ Φ..........	3 427 (3 214)	6 716	144	$1,2_4$	112	–	–	962
8 $(EtO)_2P$ (O) NHCH Φ_2.............	3 424 (3 204)	6 705	143	$1,1_8$	127	–	–	965
9 (EtO) P (O) $(NHC_6H_{11})_2$...........	3 417 (3 200)	6 686	148	$1,5_8$	86	–	–	
10 $(EtO)_2P$ (S) NHBu.................	3 431 (3 402)	6 719	143	$1,0_8$	123	–	–	955
11 $(EtO)_2P$ (S) NH*i*.Pr................	3 418-3 386 (3 303)	6 692	144	$1,1_1$	121	$1,1_0$	17	956
12 $(EtO)_2P$ (S) NH*t*.Bu................	3 405	6 664	146	$1,2_4$	102	–	–	953
13 $(EtO)_2P$ (S) NH Φ..................	3 418 (3 276)	6 696	140	$0,9_6$	121	$1,2_0$	17	960
14 $(EtO)_2P$ (S) NHC_6H_{11}..............	3 419 (3 305)	6 694	142	$1,1_2$	124	–	–	954

La fréquence de la bande libre diminue régulièrement quand augmente le nombre de carbones n du radical R en α de l'azote et vérifie avec une bonne approximation la relation $\nu\ (cm^{-1}) = 3\,442 - 12\,n$.

2° Les abaissements relatifs des nombres d'ondes ν_{0-1}(NH) ont été mesurés dans 14 solvants de polarités croissantes et comparés à ceux du pyrrole. Le calcul des pentes S [4] (S = $\Delta\nu/\nu$ pyrrole / $\Delta\nu/\nu$ amidophosphate) a été effectué à l'aide d'un programme de régression linéaire; l'erreur maximale sur S est $\pm$ 0,08. On a consigné également dans le tableau les quantités $\nu_{CCl_4} - \nu_{dioxanne}$ faciles à déterminer avec précision ($\pm$ 2 cm^{-1}). Quand l'acidité du proton (N)−H augmente, $\nu_{CCl_4} - \nu_{dioxanne}$ augmente et S diminue.

La lecture du tableau montre que :

(*a*) pour l'ensemble des composés étudiés [$0,9 < S < 1,6$], cette acidité est voisine de celle du pyrrole (S = 1);

(*b*) *les thioamidophosphates ont en moyenne un proton* N (H) *plus acide que celui des amidophosphates.*

3° Les mesures de l'anharmonicité du vibrateur NH conduisent au même résultat ($2\,\Delta\nu_{1-2}$, qui diminue avec l'acidité du groupement NH est en effet *plus petite pour les composés thio*).

4° La comparaison des intensités (d'autant plus élevées que le proton est acide) et des largeurs de bande à mi-hauteur (d'autant plus faibles que le proton est plus acide) va dans le même sens.

En conclusion, un ensemble de mesures effectuées sur l'absorption des vibrateurs P−N et NH en spectrographie infrarouge dans les diéthylamidophosphates et les diéthylthioamidophosphates montre que *l'état d'hybridation de l'atome d'azote est plus proche de* sp_2 *dans les thioamidophosphates que dans les amidophosphates.*

Remarques. — 1° La substitution sur l'azote d'un noyau phényle avec lequel il est susceptible de se conjuguer, conduit à des groupements NH de même acidité (composés 5 et 13).

2° Les deux groupements NH du composé 9 ont une acidité nettement plus faible que celle du groupement NH du composé 6. Ceci peut résulter d'une multiplicité moins importante des deux liaisons P−N, les doublets des deux atomes d'azote étant en concurrence dans leur retour vers le phosphore.

Conditions expérimentales. — Les composés 1, 2, 3, 4, 7 et 8 sont des produits commerciaux (« Aldrich »). Les autres composés ont été préparés suivant les méthodes de Saunders [5] (composés 5, 6 et 14), Michaelis [6] (composé 9), Autenrieth [7] (composés 10, 11, 12 et 13).

Les analyses des composés synthétisés ont été effectuées par le service central de microanalyse du C. N. R. S. de Thiais.

Le spectrographe utilisé était un spectrographe « Perkin-Elmer » modèle 125.

(*) Séance du 21 juillet 1975.

(1) E. A. CUTMORE et H. E. HALLAM, *Trans. Faraday Soc.*, 58, 1962, p. 40.

(2) F. MATHIS dans *Monographies de Chimie organique*, « *Structures et propriétés moléculaires* » VII, Masson et Cie, Paris, 1970.

(3) R. A. NYQUIST, *Spectrochim. Acta*, 19, 1963, p. 713.

(4) L. J. BELLAMY, H. E. HALLAM et R. L. WILLIAMS, *Trans. Faraday Soc.*, 55, 1958, p. 1120.

(5) B. C. SAUNDERS, G. J. STACEY, F. WILD et I. G. E. WILDING, *J. Chem. Soc.*, 1948, p. 699-703.

(6) A. MICHAELIS, *Ann.*, 326, 1903, p. 247.

(7) W. AUTENRIETH et O. HILDEBRAND, *Ber.*, 31, 1898, p. 1094.

Laboratoire
des Hétérocycles du Phosphore et de l'Azote,
Université Paul-Sabatier,
118, *route de Narbonne,*
31077 *Toulouse Cedex.*

CHIMIE STRUCTURALE. — *Étude conformationnelle de la molécule de benzylidène aniline.* Note (*) de Mlle **Jacqueline Berges,** Mmes **Hélène Perrin** et **Madeleine Jaffrain,** présentée par M. Alfred Kastler.

Calcul de la conformation de la molécule de benzylidèneaniline par les méthodes quantiques PCILO et INDO. Comparaison avec les résultats expérimentaux.

La conformation des bases de Schiff aromatiques a déjà fait l'objet de nombreux travaux. Les résultats d'expériences diverses tendent à montrer que, contrairement à leurs homologues isoélectroniques du type stilbènes et azobenzènes, ces molécules ne sont pas planes.

Fig. 1. — Molécule de benzylidèneaniline.

La non-planéité des noyaux benzylidène et aniline a été déduite principalement :

- de l'examen des spectres ultraviolets [(1), (2), (3)];
- des spectres infrarouge et RMN (4);
- de la diffraction des rayons X [(5), (6)].

Dans le cadre d'une étude théorique sur la relation entre les conformations de ces bases et l'aptitude de certaines d'entre elles à former des phases mésomorphes, nous nous intéressons ici à la molécule de *benzylidène aniline* (BA). Quelques études théoriques, utilisant des méthodes semi-empiriques *pi-électroniques* (HMO, Pariser-Parr-Pople) concluent à une torsion du noyau aniline d'un angle θ compris entre 40 et 60° par rapport au groupement azométhine (1). Ce résultat, obtenu par un ajustement raisonnable des paramètres est en bon accord avec les données des rayons X ($\theta = 55°$) [(5), (6)].

Ayant vérifié que les deux cycles se situent en position *trans* l'un par rapport à l'autre (7), nous avons calculé les conformations de la molécule de BA correspondant à *diverses orientations des cycles benzylidène et aniline par rapport au groupement azométhine.* Pour cela, nous avons fait varier l'angle θ de torsion du cycle aniline autour de la liaison C—N (liaison *a*) et l'angle φ de torsion du cycle benzylidène autour de la liaison C—C (liaison *b*) (*fig.* 1). Nous avons utilisé les méthodes quantiques semi-empiriques englobant *tous les électrons de valence :* le calcul complet de la surface énergétique E (θ, φ) a été obtenu par la méthode PCILO; la méthode INDO nous a permis d'obtenir les variations des charges nettes et du moment dipolaire de la molécule et de vérifier que les minimums énergétiques obtenus par deux méthodes différentes étaient situés aux mêmes endroits.

Les longueurs de liaisons et les angles de valence sont tirés de l'étude aux rayons X de Bürgi [(5), (6)].

RÉSULTATS DES CALCULS. — 1° *Méthode PCILO.* — Nous avons fait varier θ et φ avec un pas de 30°, puis précisé la région des minimums en prenant, dans ces régions, un pas de 10°. La carte conformationnelle donne l'énergie calculée en fonction de θ (en abscisses) et de φ (en ordonnées). Le zéro des énergies correspond à la conformation plane (*fig.* 2).

Sur cette carte, on peut noter :

— deux minimums principaux identiques pour θ = 90-100° (260-270°), et φ = 0°. L'énergie absolue est alors de −70 460,47 kcal/mole;

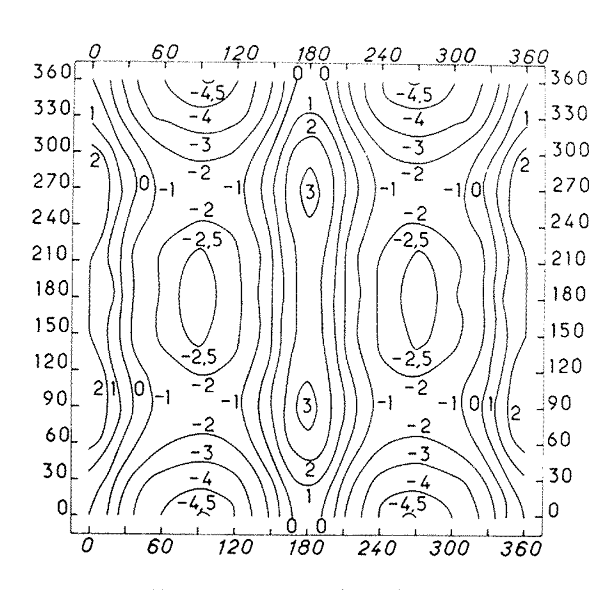


Fig. 2. — Carte conformationnelle E (θ, φ).
En abscisses : θ; en ordonnées : φ. Énergies en kilocalories par mole.

— deux régions de minimums secondaires pour θ variant de 70 à 100° (260 à 290°) et φ de 140 à 220°.

Afin de mieux mettre en évidence les barrières de potentiel, nous avons tracé les courbes (*fig.* 3) :

— E (θ) pour φ = 0° : la rotation autour de la liaison *a* est caractérisée par une barrière de potentiel de 4,5 kcal/mole;

— E (φ) pour θ = 90°; la barrière de rotation autour de la liaison *b* est de 2,5 kcal/mole.

Les effets électroniques mis en jeu dans ces deux rotations sont différents; on s'en rend compte en effectuant la partition de l'énergie totale entre énergie de torsion et énergie d'interaction entre atomes non liés, suivant la méthode proposée par P. Matzke [8]. Lors de la rotation autour de l'axe *b*, l'énergie de torsion est supérieure à l'énergie d'interaction entre atomes non liés, alors que cette dernière est prépondérante lors de la rotation autour de l'axe *a*. Dans ce dernier cas, l'interaction entre atomes non liés doit comprendre, non seulement les effets stériques — principalement entre les deux hydrogènes en ortho du cycle aniline et l'hydrogène azométhine — mais également une certaine délocalisation du noyau aniline sur la paire libre de l'azote (tableau).

TABLEAU

Variation relative des énergies de torsion et entre atomes non liés (exprimées en kilocalories par mole)

θ (φ = 0°)	ΔE_T	ΔE_{NL}	φ (θ = 90°)	ΔE_T	ΔE_{NL}
0	0	0	0	0	0
± 30	1,248	−3,246	± 30	1,634	−0,379
± 60	2,839	−6,850	± 60	3,916	−1,697
± 90	3,261	−7,720	± 90	4,592	−1,720
± 120	1,968	−6,028	± 120	3,037	−0,649
± 150	1,007	−2,867	± 150	0,923	0,898
± 180	0,622	−0,223	± 180	0,122	1,758

2° *Méthode INDO.* — *a. Barrières de rotation.* — L'énergie de rotation autour de la liaison *a* (φ = 0°) présente un minimum à −67 826,262 kcal/mole pour θ = 100°; la barrière de rotation est de l'ordre de 5 kcal/mole.

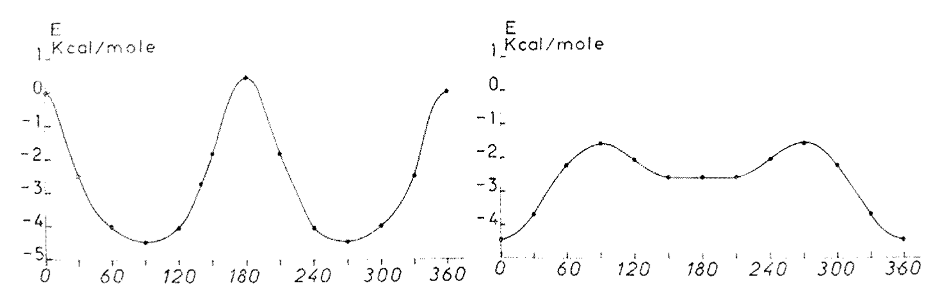


Fig. 3. — Barrières de potentiel.
à gauche : E (θ), φ = 0°.
à droite : E (φ), θ = 90°.

Par contre, les résultats de cette méthode semblent indiquer une rotation pratiquement libre autour de la liaison *b* pour θ = 0° et θ = 100° : la barrière de potentiel n'est que de 0,3 kcal/mole.

Par rapport aux résultats de la méthode PCILO, cette barrière semble donc nettement sous-estimée alors que les résultats des deux méthodes sont en bon accord en ce qui concerne la rotation autour de la liaison *a*.

b. Charges nettes et moment dipolaire. — Lors de la rotation autour de l'axe *a*, la plus grande variation des charges nettes ne dépasse pas 0,01 u.a et celle du moment dipolaire 0,01 Debye. Le groupement polaire est ici le groupement central azométhine; c'est lui qui détermine la valeur et l'orientation constantes du moment dipolaire dans le plan C−N = C. La valeur théorique (1,51 D) est en bon accord avec les données expérimentales (1,60 D) (7) et 1,57 D (3).

DISCUSSION DES RÉSULTATS. — Les deux méthodes situent le minimum énergétique à θ = 90-100° et φ = 0° pour la *molécule isolée.* Les études expérimentales effectuées sur les solutions ont conclu à une torsion du cycle aniline, mais n'ont pu déterminer l'angle de torsion. *En phase solide*, les rayons X montrent que θ = 55° et φ = 10°. L'écart entre l'expérience et nos résultats peut être provoqué par l'existence, dans le cristal, de forces

intermoléculaires, déplaçant le minimum. On constate, en effet, que si on autorise une variation d'énergie de 0,5 kcal/mole à partir du minimum, θ peut varier de 60 à 120° et φ de -20 à $+20°$. Ceci est dû au fait que le fond de la cuvette de potentiel est assez plat. Il est possible que la méthode HMO précédemment utilisée ([1]) ait tenu compte implicitement des actions intermoléculaires pour l'ajustement des paramètres ce qui explique le meilleur accord avec les résultats expérimentaux en phase solide.

(*) Séance du 21 juillet 1975.

([1]) V. I. Minkin, Yu. A. Zhidanov, E. A. Medyantzeva et Yu. A. Ostroumov, *Tetrahedron*, 23, 1967, p. 3651.

([2]) P. Brocklehurst, *Tetrahedron*, 18, 1962, p. 299.

([3]) W. F. Smith, *Tetrahedron*, 19, 1963, p. 445.

([4]) K. Tabei et E. Saitou, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 42, 1969, p. 1440.

([5]) H. B. Burgi et J. D. Dunitz, *Chem. Comm.*, 1969, p. 472.

([6]) H. B. Burgi et J. D. Dunitz, *Helv. Chimica Acta*, 53, 1970, p. 1747.

([7]) V. I. Minkin et coll., *Dipole Moments in Organic Chemistry*, Plenum Press N. Y. London, 1970, p. 136.

([8]) P. Matzke, *Thèse 3e cycle*, Paris, 1974.

Laboratoire de Physique expérimentale moléculaire Université Paris VI,
Tour 22, 4, *place Jussieu,*
75230 *Paris Cedex* 05

et

Université René Descartes, U. E. R., Études médicales et biologiques Saints-Pères,
45, *rue des Saints-Pères,*
75005 *Paris.*

CRISTALLOCHIMIE. — *Etude cristallographique de l'éthylène glycol.* Note (*) de M. **Michel Espanol**, Mme **Andrée Manisse**, M. **Jean-Louis Beaudoin** et Mlle **Monique Harrand**, présentée par M. Alfred Kastler.

Technique de fabrication et étude de la structure du monocristal d'éthylène glycol.

Une étude spectroscopique des vibrations des polyalcools ne peut être complète si l'on ne dispose pas de monocristaux; après ceux du glycérol [1], nous avons préparé ceux d'éthylène glycol qui, à notre connaissance, n'ont pas encore été étudiés. Nous avons fabriqué des monocristaux d'un demi-centimètre cube environ qui, taillés et polis, mesurent quelques dizaines de millimètres cubes et sont exempts de défauts importants. L'éthylène glycol, CH_2OH-CH_2OH, liquide incolore, est très miscible à l'eau et très hygroscopique (point de fusion -17°C).

Technique de fabrication des monocristaux [2]. — Les cristaux ont été obtenus par solidification du liquide pur (éthylène glycol « Merck ») séché sur tamis moléculaires. Par refroidissement, le glycol reste en surfusion jusqu'à -24°C environ et à cette température le moindre choc provoque la cristallisation rapide. La cristallisation doit être effectuée en atmosphère anhydre dans une boîte à gants qui puisse contenir un microscope polarisant et un banc de polissage. Elle est constituée d'une enceinte principale munie d'un sas. Le refroidissement est assuré par une circulation d'azote liquide dans une canalisation de cuivre placée à l'intérieur de l'enceinte. Un ventilateur assure l'homogénéisation de la température. La température désirée est régulée à $\pm$ 0,5°C par un système « tout ou peu » commandé par un thermomètre à contact. La température de -20°C est atteinte en quatre heures environ et l'isolation thermique permet d'atteindre des températures voisines de -40°C.

La boîte à gants étant préalablement desséchée avec de l'actigel pendant 24 h, la fabrication des cristaux se déroule comme suit :

– refroidissement du liquide pur, placé dans plusieurs cristallisoirs à -20°C $\pm$ 0,5°C de façon à le garder en surfusion,

– ensemencement du liquide avec des germes microscopiques obtenus en grattant un bloc polycristallin,

– développement des germes après élévation rapide de la température et stabilisation à $-18 \pm 0{,}5$°C,

– prélèvement et transfert des monocristaux dont la dimension est de l'ordre du millimètre. Ils sont déposés à la surface du glycol liquide contenu dans les autres récipients,

– croissance des cristaux : leur volume atteint environ 0,5 cm^3 au bout de 4 à 5 h.

Pendant toute la période de croissance, les cristaux flottent à la surface du liquide. Ils sont ensuite essuyés et conservés à -30°C.

Étude cristallographique. — *Symétrie extérieure.* — Les cristaux obtenus sont de deux types suivant la face en contact avec la surface du liquide : ceux de type I (*fig.* 1) doivent être considérés comme des moitiés de cristaux de type II.

Les angles ont été mesurés avec un goniomètre à contact, la boîte à gants ne permettant pas l'utilisation d'un goniomètre optique. Après un grand nombre de mesures, nous estimons l'angle β à 90 ± 1°. A cette précision, le prisme primitif est droit et le cristal orthorhombique.

— *Valeur des angles des faces :*

$$m : m = 125°; \quad m : g = 117°; \quad e : e = 105°; \quad e : g = 127°.$$

Les éléments de symétrie observés sont les suivants : trois axes binaires A, A', A", trois plans de symétrie M, M', M" respectivement perpendiculaires aux axes et donc

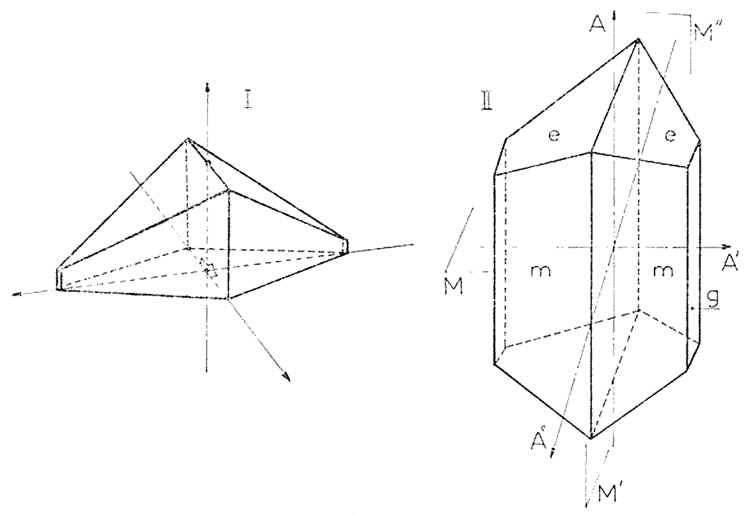


Fig. 1. — Monocristaux d'éthylène glycol.

un centre de symétrie (*fig.* 1). Lors des opérations de taille, on constate que les plans parallèles au plan M sont des plans de clivage facile.

L'étude du faciès de la figure 1 montre que les faces cristallines $\{0, k, 0\}$, $\{h, k, 0\}$ et $\{0, k, l\}$, sont compatibles avec les classes m, m, $m\,(D_{2h})$ et 2, 2, 2 (D_2) et exclut apparemment la classe 2, m, $m\,(C_{2v})$.

— *Rapport des paramètres de la maille élémentaire.* — Les rapports ont été obtenus à partir des valeurs des angles entre les faces, les faces ayant été identifiées comme suit : m (110), g (010), e (011).

On obtient les rapports : $a/b = 0{,}50 \pm 0{,}03$, $c/b = 0{,}75 \pm 0{,}05$, soit :

$$a : b : c = 0{,}50 : 1 : 0{,}75.$$

Optique cristalline. — Le phénomène d'interférence en lumière convergente a été observé au microscope sur des lames (1 à 3 mm d'épaisseur) parallèles aux plans de symétrie du cristal. Ces lames ont été sciées au moyen d'un fil chauffant, puis polies sur des disques recouverts de papier abrasif ou de soie.

Les figures d'interférence des lames parallèles à M montrent des arcs de lemniscates et des houppes formant une croix noire par rotation de la platine : ceci indique que

le cristal est biaxe. L'angle des axes optiques étant grand, les foyers des lemniscates n'apparaissent pas dans le champ du microscope. La forme des courbes et la déformation de la croix noire par rotation des lames M et M′ montrent que les axes optiques sont dans le plan M″ et que leur bissectrice aiguë est confondue avec l'axe A. Pour le vérifier, nous avons observé des lames parallèles aux faces (*e*) : les figures d'interférence obtenues (*fig.* 2) montrent que ces lames sont normales aux axes optiques [le défaut de centrage est dû à un manque de parallélisme de la lame avec (*e*)]. L'angle *e* : *e* étant de 105°, on estime que l'angle aigu des axes optiques vaut 75°.

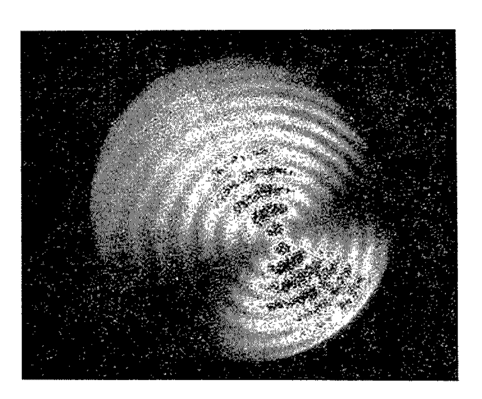


Fig. 2. — Figure d'interférences de lames ⊥ aux axes optiques.

— *Indices de réfraction.* — Ils ont été mesurés avec un réfractomètre de Pulfrich, dans la boîte à gants. Le liquide de contact employé a été le sulfure de carbone. Deux méthodes ont été utilisées : celle de réfraction limite qui exige des échantillons bien taillés et celle de réflexion totale. Les angles sont mesurés à 20′ près à cause du contraste faible et de la difficulté d'assurer le parallélisme entre la direction de la lumière polarisée et les axes de symétrie du cristal; les indices obtenus respectivement suivant A, A′ et A″ sont :

$$n_g = 1{,}430 \pm 0{,}002, \qquad n_p = 1{,}422 \pm 0{,}002, \qquad n_m = 1{,}425 \pm 0{,}002.$$

La biréfringence du glycol est donc faible. L'indice n_g étant porté par la bissectrice aiguë des axes optiques, le cristal est optiquement positif et le demi-angle V des axes est donné par la relation :

$$\operatorname{tg} V = \sqrt{\frac{n_g^2\,(n_m^2 - n_p^2)}{n_p^2\,(n_g^2 - n_m^2)}} = 0{,}778, \qquad \text{d'où} \quad 2\,V : = 76°,$$

valeur en accord avec celle obtenue directement; ceci montre que la précision sur les indices est meilleure que celle indiquée.

Valeurs des paramètres par diffraction des rayons X. — Ils ont été mesurés par la technique du cristal oscillant en utilisant un rétigraphe « Nonius » ([4]). Le refroidissement est obtenu par projection d'un jet d'azote gazeux sur le cristal. Les échantillons (aiguilles de 3 à 4 mm de long et d'environ 1 mm de diamètre) sont taillés parallèle-

ment aux trois directions cristallographiques. A partir de plusieurs échantillons, nous avons obtenu suivant A″, A′ et A :

$$a = 5{,}15 \pm 0{,}05\,\text{Å}, \qquad b = 9{,}37 \pm 0{,}04\,\text{Å}, \qquad c = 7{,}15 \pm 0{,}02\,\text{Å}$$

Les rapports $a : b : c = 0{,}55 : 1 : 0{,}76$ sont en accord avec les valeurs déduites des inclinaisons des faces.

La masse volumique du glycol solide, à −25°C, est égale à $1{,}20 \pm 0{,}05\ \text{g.cm}^{-3}$: l'incertitude relativement importante provient du fait que le liquide de comparaison, le sulfure de carbone, est encore volatil à −25°C.

De ces résultats, on déduit le nombre de molécules dans la maille élémentaire du glycol : Z = 4 (d_{calc} = 1,194).

Etude de la symétrie au moyen des rayons X. — Les diagrammes de cristal oscillant ou de Laüe ne sont pas parfaits : le dépôt de givre et les vibrations produites par le jet d'azote de refroidissement peuvent masquer certaines taches des clichés : cependant nous avons observé l'existence de trois miroirs sur les clichés relatifs aux trois directions cristallographiques. Nous concluons à une classe de Laüe *m m m*.

CONCLUSION. — Le cristal d'éthylène glycol est biaxe, l'angle des axes optiques valant 76°. L'étude de la symétrie extérieure et les diagrammes de rayons X sont en faveur d'une symétrie orthorhombique que nous avons vérifiée par spectroscopie. Sachant qu'il y a quatre molécules par maille, la théorie des groupes permet de prévoir la composition du spectre de vibration en fonction de la structure du monocristal et permet d'en déterminer le groupe facteur ([3]).

(*) Séance du 21 juillet 1975.

([1]) J. L. BEAUDOIN, J. VADORIN, A. MANISSE et M. HARRAND, *Comptes rendus*, 277, série B, 1973, p. 49.

([2]) M. ESPANOL, *Thèse C. N. A. M.*, Reims, avril 1975.

([3]) A. MANISSE, J. L. BEAUDOIN, M. ESPANOL et M. HARRAND, *Comptes rendus*, 281, série B, 1975, (à paraître)

([4]) En collaboration avec Mme Delaunay et M. Kappenstein, Laboratoire de Chimie minérale.

Laboratoire de Recherches optiques,
Faculté des Sciences de Reims,
51062 *Reims Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Potentiel induit par la diffusion de l'hydrogène dans le palladium.* Note (*) de MM. **Jean-François Marêché**, **Jean-Claude Rat** et **Albert Hérold**, présentée par M. Georges Champetier.

La mesure directe du potentiel associé au mouvement des atomes d'hydrogène diffusant sous l'effet d'un gradient de concentration dans le métal permet d'en évaluer la charge.

L'hydrogène en insertion dans divers métaux (palladium et ses alliages avec l'argent, éléments IV_A et V_A) migre en sens inverse des électrons lors du passage d'un courant électrique [(1) à (12)], L'étude quantitative de ce phénomène permet de déterminer une mobilité apparente pour les atomes en insertion. La comparaison de cette mobilité avec celle calculée à partir du coefficient de diffusion thermique donne la « charge apparente » des particules. Dans le cas du palladium et de ses alliages, cette charge est positive et comprise entre 0,3 et 0,7 unités élémentaires selon le coefficient de diffusion thermique, mais la signification de cette charge est discutée.

Si l'on admet que les atomes en insertion migrent sous l'action du champ électrique direct de façon sensiblement indépendante des autres porteurs, elle représente la charge effective des atomes insérés et renseigne donc sur leur état électronique.

Mais selon certains auteurs (13) la charge portée par les atomes insérés est écrantée par les électrons, de sorte que ces atomes ne « sentent » pas le champ direct. Leur migration lors du passage d'un courant serait alors due à l'action de deux forces : celle provenant de la polarisation de l'écran d'électrons sous l'action du champ, et la résultante des impulsions reçues des autres porteurs de charge en mouvement.

Rappelons que dans un fil de palladium maintenu à 600°C sous 1 atmosphère d'hydrogène et parcouru par un courant de 1 A, pour 1 F transporté par les électrons, le fil est parcouru par environ 4.10^{-6} atomes grammes d'hydrogène.

Les expériences décrites dans la présente Note visent à évaluer la charge des particules en l'absence de champ électrique.

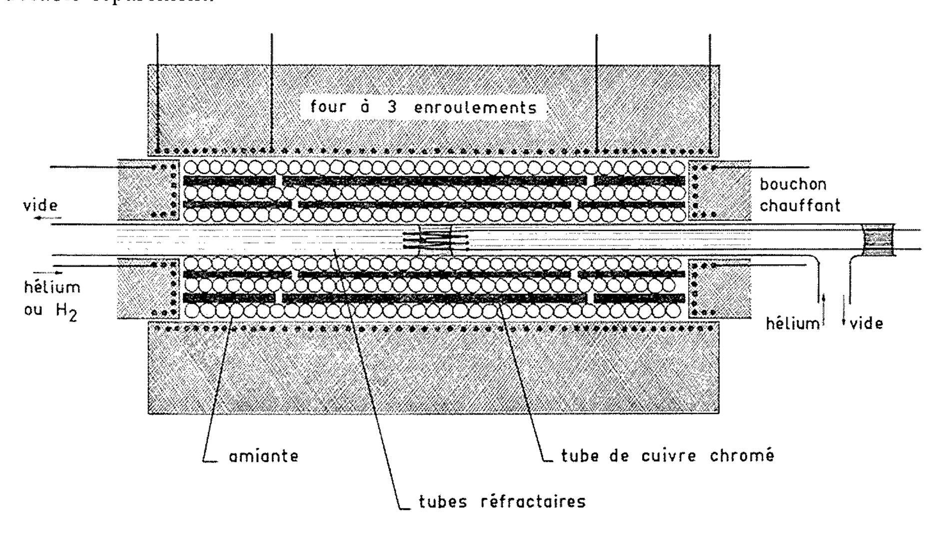
Principe de la mesure. — Si des particules chargées diffusent dans un fil métallique sous l'action d'un gradient de concentration, une différence de potentiel apparaît aux extrêmités du système diffusant.

Connaissant le coefficient de diffusion thermique, la mesure directe de ce potentiel permet de déterminer sans ambiguité le signe de la charge apparente et sa valeur approximative.

Le système diffusant est constitué par un fil de palladium contenu dans un tube de verre scellé en son milieu. Une sortie de courant en fil d'or ultra-pur est soudée de chaque côté du palladium.

La tension fournie par un seul système s'étant révélée beaucoup trop faible pour être commodément mesurable, l'appareil contient neuf systèmes identiques en série du point de vue électrique et en parallèle du point de vue des gaz. En pratique aux deux sorties de courant en or sont soudés alternativement un fil de palladium et un fil d'or de 2,5 cm de

long, enrobés de verre. Les soudures or-palladium sont placées dans des gaines réfractaires permettant l'accès des gaz. L'ensemble se comportant comme une pile thermoélectrique a nécessité un four possédant une très grande homogénéité de température ainsi qu'une excellente régulation. Ce four comporte trois enroulements et deux bouchons chauffants, ainsi qu'un garnissage interne. La puissance admise à chaque élément est dosable séparément.



Conduite d'une expérience. — Les fils sont préalablement dégazés sous vide, puis l'appareil est rempli d'hélium pur. Il est alors nécessaire d'obtenir un équilibre thermique parfait entre les différents groupes de soudures. Le remplacement de l'hélium par de l'hydrogène ou du deutérium dans l'un des compartiments provoque sa dissolution et sa diffusion dans le métal vers l'autre compartiment. Il apparaît alors une différence de potentiel extrêmement faible, de l'ordre de quelques micro-volts, qui est lue sur un enregistreur Kipp et Zonen sur la gamme 20 micro-volts. Le bruit total est d'environ 0,2 μV, il constitue la principale cause d'erreur et limite la précision des mesures à 10 %.

Connaissant le cœfficient de diffusion thermique, la solubilité du gaz dans le métal et la résistivité de ce dernier, il est possible de calculer la charge apparente des particules diffusantes. Les expériences ont été réalisées à la température de 700°C. Nous avons utilisé pour les calculs, le coefficient de diffusion de Züchner ([14]) dans le cas de l'hydrogène. La valeur de la charge efficace trouvée, soit + 0,44 unité élémentaire ne varie pas de façon significative avec la pression du gaz. Elle est très voisine de celle obtenue en électromigration ([7]). Dans le cas du deutérium, le coefficient de diffusion de Gol/Tsov ([15]) a été utilisé. La charge efficace est égale à + 0,35 unité élémentaire.

En conclusion, nos expériences montrent une ionisation positive des atomes d'hydrogène dissous dans le palladium qui persiste malgré l'absence de champ électrique. L'ionisation des atomes en insertion semble être due principalement à l'entourage électronique crée par les atomes métalliques. Les mesures sont très délicates et l'étude systématique de tous les paramètres exigera une amélioration de l'appareillage.

(*) Séance du 7 juillet 1975.

([1]) C. WAGNER et G. HELLER, *Z. Physik. Chem.*, B 46, 1940, p. 242.
([2]) R. A. ORIANI et O. D. GONZALEZ, *Trans. Met. Soc. A.I.M.E.*, 239, 1967, p. 1041.
([3]) V. M. SIDORENKO et R. I. KRIPYAKEVICH, *Fiz. Khim. Mekh. Mater*, 5, n° 2, 1969, p. 191.
([4]) J. KNAAK et W. EICHENAUER, *Z. Naturforsch*, 23 *a*, 1968, p. 1783.
([5]) A. HÉROLD, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 806.
([6]) A. HÉROLD, J.-F. MARÊCHÉ et J.-C. RAT, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1736.
([7]) A. HÉROLD et J.-C. RAT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 1, 1972, p. 80.
([8]) A. HÉROLD et J.-C. RAT, Congrès international « *L'hydrogène dans les métaux* », Paris, juin 1972.
([9]) J.-F. MARÊCHÉ, J.-C. RAT et A. HÉROLD, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 661.
([10]) A. HÉROLD, J.-F. MARÊCHÉ et J.-C. RAT, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 1009.
([11]) J.-F. MARÊCHÉ, J.-C. RAT et A. HÉROLD, *J. Chim. Phys.* n° 6, 1975, p. 697.
([12]) R. E. EINZIGER et H. B. HUNTINGTON, *J. Phys. and Chem. Solids*, 35 (12), 1974, p. 1563-1573.
([13]) J. N. PRATT et R. G. R. SELLORS, *Electrotransport in Metals and Alloys* (*Trans Tech. Publications*, 1973).
([14]) H. ZUCHNER, *Z. Naturforsch.*, 25 *a*, n° 10, 1970, p. 1490.
([15]) V. A. GOL/TSOV, V. B. DEMIN, V. B. VYKHODETS, G. E. KAGAN et P. V. GEL/D, *Fiz. Metal Metalloved*, 29, n° 6, 1970, p. 1305.

Laboratoire de Chimie du Solide
associé au C. N. R. S. n° 158,
Service de Chimie minérale appliquée,
Case officielle n° 140,
54037 *Nancy Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Application de la règle du produit de fréquences à l'étude des oxocomplexes monosubstitués par le fluor : cas du soufre VI.* Note (*) de Mme **Michèle Deporcq-Stratmains** et M. **Pierre Vast**, présentée par M. Georges Champetier.

L'extension de la règle du produit de Teller et Redlich a été appliquée à l'étude des oxocomplexes monosubstitués par le fluor. Dans le cas particulier des ions sulfate et fluorosulfate monovalents le produit des fréquences d'espèces A_1 ou A_1 et F_2 suit une loi linéaire fonction du rayon ionique du cation. Ceci peut s'expliquer par un pourcentage de liaison $d\pi - p\pi$ variable entre les coordinats et les orbitales d vacantes du soufre.

Lorsque l'on fait une substitution isotopique d'un ou de plusieurs coordinats d'un groupement AL_n, il est possible de prévoir les fréquences du nouveau groupement $AL'_m\ L_{n-m}$ à partir de la règle du produit de fréquences ou règle de Teller et Redlich ([1]). Cette règle implique que seules les masses sont différentes. Dans le cas où la substitution est faite par changement d'atome, non seulement les masses, mais la géométrie de $AL'_m\ L_{n-m}$ vont changer. Il est possible néanmoins d'exprimer à nouveau la règle des produits de fréquences en introduisant une constante tenant compte de cette substitution.

C. Cerf ([2]) a montré, que pour des structures tétraédriques AY_4 et AY_3X correspondant à des groupes de symétrie $\mathcal{T}d$ et C_{3v} cette règle peut s'écrire, en ne tenant compte que des vibrations d'espèces A_1 et F_2 :

$$\frac{(\nu_1\,\nu_2\,\nu_3)^{A_1}\,AX_3\,Y}{(\nu_1)^{A_1}(\nu_3\nu_4)^{F_2}AY_4} = k_{XY}\left(\frac{m_y}{m_x}\right)^{1/2}\left(\frac{M_{AXY_3}}{M_{AY_4}}\right)^{1/2} = \frac{P^{A_1}_{AX_3Y}}{P^{A_1F_2}_{AY_4}},$$

où m est la masse des coordinats, M est la masse des ensembles AY_4 et AY_3X, K_{XY} est une constante qui permet de tenir compte de la variation de la matrice F (matrice énergie potentielle) dans l'équation séculaire de Wilson ([1]) lorsque l'on substitue Y par X; elle peut s'exprimer par cette relation proposée par C. Cerf ([2]) concernant les édifices AX_4 et AY_4 :

$$F_X = k^2_{XY}.F_Y.$$

Cette constante k_{XY} a été déterminée pour différentes substitutions et Cerf a montré en particulier que $K_{FCl} = 1{,}40$ et $K_{ClBr} = 1{,}12$ et $K_{IBr} = 0{,}86$. Ces valeurs sont indépendantes de la nature de l'atome central et de la géométrie de l'édifice atomique et ne dépendent que de la nature de la substitution.

Nous nous sommes proposé d'étendre cette étude aux composés oxygénés et oxofluorés. Nous avons tracé le graphe donnant la variation de $P^{A_1}_{AX_3Y}\ (M_{AXY_3})^{1/2}$ en fonction de $P^{A_1F_2}_{AY_4}\ (M_{AY_4})^{1/2}$ pour différentes molécules ou ions dont les fréquences ont été extraites de ([1]) sans qu'il soit fait précision de la nature du cation. Nous obtenons la figure 1. On voit que

$$K_{OF}\left(\frac{mF}{mo}\right)^{1/2} \neq 1{,}4$$

ce qui nous donne $K_{OF} \# 1{,}28$. Il est intéressant de constater que cette constante ne tient pas compte de la phase des composés considérés ni du fait qu'ils soient ioniques ou moléculaires.

Parmi l'ensemble de ces oxofluoro complexes, l'ion fluorosulfate présente la particularité suivante : la fréquence $\nu_2(A_1)$ correspondant à l'élongation de la liaison S—F présente des glissements de fréquence importants (150 cm^{-1}) ([3]) suivant la nature du cation contrairement aux autres coordinats des sulfates monosubstitués (Cl, OH, NH_2, etc.). Cette remarque semble être en contradiction avec la règle de Cerf faisant intervenir la constante K_{OF}. Nous avons alors considéré des couples FSO_3^-/SO_4^{--} pour différents cations

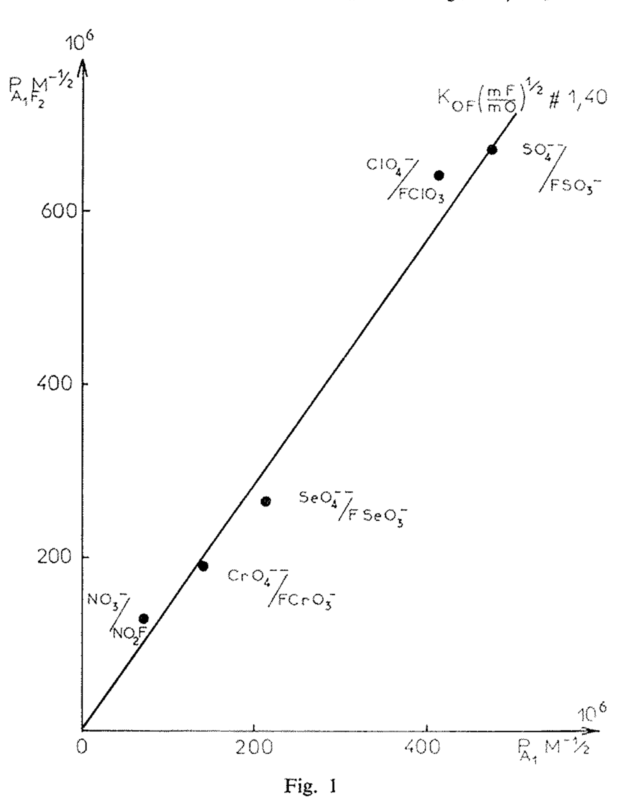


Fig. 1

monovalents. Nous avons trouvé comme fréquences d'espèces A_1 et F_2 les valeurs suivantes (tableau), ce qui permet d'accéder à la constante K_{OF} par l'intermédiaire des produits de fréquences.

Nous remarquons que la valeur trouvée pour K_{OF} est d'autant plus élevée par rapport à la valeur attendue que le cation à un rayon ionique plus grand. Cette variation a été déjà expliquée par C. Cerf ([2]) pour les changements d'atome central des composés AX_4 et AY_4. Il fait intervenir à partir des considérations de ([4]) le phénomène de la rétrodonation; or Cruickshank ([5]) explique également ainsi les distances anormalement courtes des liaisons S—O dans les sulfates et autres dévivés du soufre VI par l'existence de liaisons $d\pi$—$p\pi$. On peut en déduire que le taux de rétrodonation, dépendant de la densité électronique de la couche valentielle, varie avec le pouvoir polarisant du cation.

Or l'ion fluorosulfate, contrairement à l'ion sulfate, voit fortement varier une fréquence de la vibration (ν S—F) en fonction de la nature du cation. Il y a donc un phénomène de compensation entre les trois fréquences considérées dans les produits P_{A_1} ou

$P_{A_1 F_2}$ pour ces deux ions. Pour s'en assurer nous avons tracé la variation de ces produits en fonction du rayon ionique. Nous obtenons des droites (*fig.* 2). Il en est d'ailleurs de même pour les autres groupements XSO_3^- associés à des ions mono ou bivalents. Nous interprétons pour l'instant ces variations de P_{A_1} en supposant une variation de la taille des anions sous l'influence du pouvoir polarisant des ions jouant eux-mêmes sur la densité de la couche valentielle de XSO_3^-. Suivant la nature du coordinat X dans le groupement

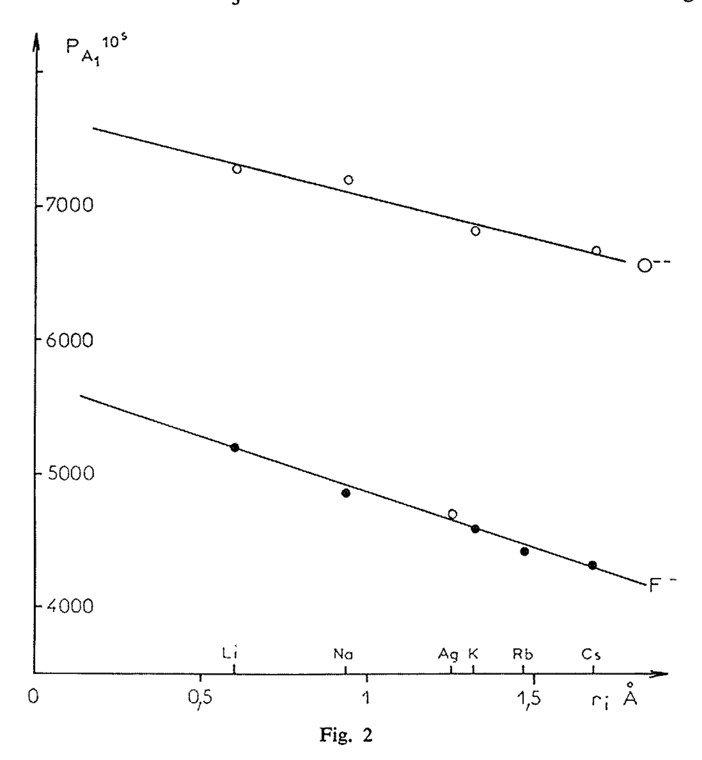


Fig. 2

XSO_3^- les glissements des fréquences d'élongation S—O et S—X diffèrent en importance. Ceci pourrait être relié à l'effet néphélauxétique spécifique de chaque coordinat.

TABLEAU

	SO_4^{--}				FOS_3^-				
	A_1	F_2		P				P	
	ν_1	ν_3	ν_4	(10^5)	ν_1	ν_2	ν_3	(10^5)	K_{OF}
Cs	968	1 100	615	6 540	1 078 (*)	715	558	4 300	1,42
Rb	–	–	–	–	1 072 (*)	728	564	4 400	–
K	980	1 120	620	6 805	1 081 (*)	745	568	4 540	1,39
Ag	–	–	–	–	1 057	787	565	4 700	–
Na	1 000	1 125	615	6 920	1 095 (*)	785	565	4 855	1,33
Li	1 025	1 145	615	7 215	1 118 (*)	812	573	5 200	1,29

(*) Référence [6].

Une dernière remarque peut être faite. Le fluorosulfate d'argent a son point représentatif sur la courbe de la figure 2 bien que les fréquences d'élongation ν_1 et ν_2 soient aberrantes si l'on considère leurs variations en fonction du rayon ionique. Il semble donc que le produit P_{A_1} pour un groupement XSO_3^- doit permettre d'accéder globalement au pourcentage de retrodonation de l'ensemble des liaisons S—X et S—O suivant le cation et d'expliquer ainsi les propriétés chimiques des dérivés monosubstitués du soufre VI. Nous préciserons ultérieurement nos conclusions à ce sujet.

(*) Séance du 7 juillet 1975.

(1) K. NAKAMOTO. *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compound*, second edition, Wiley nterssciences, 1970.
(2) C. CERF, *Thèse*, Lille, 1972.
(3) WOOLF *New Pathways in Inorganic Chemistry*, Cambridge University Press, 1968, p. 358.
(4) E. WENDLING et S. MAHMOUDI, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 5.
(5) D. W. J. CRUICKSHANK, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 3486.
(6) A. RUOFF, J. B. MILNE, G. KAUFMANN et M. LEROY, *Z. Anorg. All. Chem.*, 372, 1970, p. 119.

M. D. S. :
Laboratoire Spectroscopie Raman;
P. V. :
Laboratoire Chimie minérale I,
Université des Sciences et Techniques de Lille,
B. P. n° 36, 59650 *Villeneuve d'Ascq*.

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation de deux composés dans le système* Ca-Ga-As : $Ca_5Ga_2As_6$ *et* $Ca_4Ga_3As_5$. Note (*) de MM. **Patrick Verdier, Marcel Maunaye, Roger Marchand** et **Jean Lang**, présentée par M. Georges Champetier.

Les arséniures $Ca_5Ga_2As_6$ et $Ca_4Ga_3As_5$ ont été préparés par chauffage à 1 000°C de mélanges d'arséniures binaires et de corps simples appropriés. Ils sont de couleur noire et s'hydrolysent assez facilement. Leur diagramme Debye-Scherrer a pu être indexé :

$Ca_5Ga_2As_6$ est de symétrie orthorhombique : $a = 13{,}224$ Å, $b = 11{,}357$ Å, $c = 4{,}138$ Å.

$Ca_4Ga_3As_5$ est quadratique : $a = b = 3{,}96$ Å, $c = 38{,}8$ Å.

Malgré les nombreuses études concernant l'action de GaAs sur différents arséniures, les composés ternaires connus contenant du gallium et de l'arsenic sont rares.

Li_3GaAs_2 (1) est un arséniure double tandis que Pt_5GaAs (2) est un alliage dans lequel s'insèrent les atomes d'arsenic. L'étude du système Ca-Ga-As, entreprise pour comparer ses résultats avec ceux qu'a fourni le système azoté analogue (3), a permis de mettre en évidence plusieurs composés. Cette présente Note donne les caractéristiques de deux d'entre eux.

Leur préparation par combinaison directe des éléments s'est avérée impossible car les produits de réaction adhèrent très fortement à leurs contenants ce qui rend aléatoire l'identification des phases. Nous avons donc travaillé avec des mélanges convenables des arséniures binaires GaAs, CaAs et Ca_3As_2. Ces deux derniers étant difficiles à obtenir purs, nous nous sommes contentés de faire réagir les quantités adéquates de calcium et d'arsenic pour avoir des poudres présentant respectivement un rapport atomique, déterminé par l'analyse chimique, égal à 1 et à 3/2. Toutes les expériences ont été menées en tubes de silice scellés sous un vide de 10^{-2} Torr puis chauffés pendant 24 h à 1 000°C.

Nous avons ainsi mis en évidence deux composés définis : $Ca_5Ga_2As_6$ et $Ca_4Ga_3As_5$.

$Ca_5Ga_2As_6$. — Il est obtenu selon :

$$Ca_3As_2 + 2\,GaAs + 2\,CaAs \rightarrow Ca_5Ga_2As_6.$$

C'est un produit noir, sensible à l'humidité atmosphérique. Il est caractérisé par son diagramme Debye-Scherrer (Tableau I).

Le chauffage de mélanges plus riches en arsenic, correspondant par exemple à la composition : 3Ca-1Ga-6As, conduit à l'obtention d'un mélange polyphasé dans lequel nous avons isolé $Ca_5Ga_2As_6$ sous forme de monocristaux. Leur étude par diffraction des rayons X révèle une maille orthorhombique dont les paramètres, calculés à partir du diagramme Debye-Scherrer, ont été affinés par une méthode de moindres carrés :

$$a = 13{,}224(2)\,\text{Å}, \qquad b = 11{,}357(2)\,\text{Å}, \qquad c = 4{,}138(6)\,\text{Å}$$

Les écarts-types figurent entre parenthèses.

La densité mesurée par la méthode de la poussée hydrostatique dans le tétrachlorométhane est $d_{obs} = 4{,}11$, en bon accord avec la densité calculée ($d_{calc} = 4{,}218$) pour un nombre d'unités formulaires par maille Z = 2. Le groupe spatial est $P\,b\,a\,m$. L'étude structurale complète est en cours.

TABLEAU I

h k l	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I/I$_0$
2 1 0	5,72	5,714	f
2 2 0	4,28	4,308	f
1 1 1	3,73	3,730	f
1 3 0	3,63	3,639	tf
3 2 0	3,46	3,482	f
2 1 1	3,34	3,351	TF
0 2 1		3,344	
4 1 0	3,16	3,174	tf
2 2 1	2,978	2,984	tf
3 1 1	2,907	2,916	tf
4 2 0	2,858	2,857	f
1 3 1	2,726	2,733	m
3 2 1	2,655	2,664	F
2 4 0	2,607	2,609	tf
5 1 0	2,564	2,576	mf
4 1 1	2,508	2,518	f
3 4 0	2,383	2,387	tf
4 2 1	2,353	2,351	mF
4 4 0	2,154	2,154	m
5 2 1	2,070	2,074	F
0 0 2		2,069	
3 4 1		2,067	
1 5 1	1,973	1,969	tf
5 4 0	1,935	1,935	mf
6 1 1	1,912	1,917	TF
4 4 4		1,910	
2 5 1		1,906	
0 6 0	1,893	1,893	f
2 2 2	1,868	1,865	tf
7 1 0		1,863	
3 5 1	1,816	1,814	tf
3 2 2	1,781	1,779	m
0 6 1	1,725	1,721	tf
5 5 0		1,723	
4 5 1	1,704	1,705	tf
7 1 1		1,699	
4 2 2	1,676	1,676	f
0 4 2		1,672	
8 0 0	1,651	1,653	f
2 4 2	1,622	1,621	tf
3 4 2	1,563	1,563	mf
7 3 1		1,565	
8 3 0	1,514	1,515	tf
6 1 2	1,495	1,495	m
4 4 2		1,492	
2 5 2		1,490	
9 1 0	1,454	1,457	tf
7 5 0		1,452	
1 8 0	1,411	1,411	tf
5 4 2		1,413	
1 6 2	1,397	1,389	f
2 8 0		1,388	
4 5 2		1,388	
3 8 0	1,352	1,351	TF
7 2 2		1,355	
2 0 3		1,350	
8 4 1		1,350	
1 8 1	1,339	1,336	f
7 6 0		1,337	
8 5 0		1,336	
9 3 1	1,296	1,300	tf
1 3 3		1,290	
8 0 2		1,291	
3 2 3	1,282	1,282	tf
8 1 2		1,283	
2 3 3	1,270	1,272	tf
4 0 3		1,273	
1 7 2		1,271	
7 6 1		1,272	
8 5 1		1,272	
6 5 2	1,256	1,257	tf
2 7 2		1,253	
6 7 1	1,244	1,246	tf
4 8 1		1,244	
3 3 3		1,243	
8 6 0		1,245	
4 2 3		1,242	
9 4 1		1,244	
3 9 1	1,163	1,164	mf
5 3 3		1,164	
4 4 3		1,161	
6 1 3		1,163	
2 5 3		1,161	
9 6 0		1,161	

$Ca_4Ga_3As_5$. — Avec nos conditions opératoires la préparation de ce composé nécessite l'emploi d'un mélange initial constitué d'arséniures binaires additionnés de calcium métallique.

$$Ca_3As_2 + 3\,GaAs + Ca \rightarrow Ca_4Ga_3As_5$$

L'expérience montre que l'homogénéisation de la masse au cours de la réaction s'effectue correctement.

Le composé de couleur noire est hydrolysé par l'humidité ambiante. Son diagramme Debye-Scherrer est donné dans le tableau II.

TABLEAU II

h k l	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I/I₀	h k l	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I/I₀
1 0 5	3,51	3,530	m	1 0 19	1,807	1,816	tf
1 0 7	3,21	3,224	f	2 1 5	1,728	1,728	mf
1 0 9	2,90	2,918	m	1 2 7	1,699	1,688	f
1 1 2	2,77	2,774	f	1 2 9	1,639	1,639	f
1 0 11	2,61	2,635	f	1 0 2	1,546	1,553	ttf
0 0 16	2,45	2,425	f	1 0 25	1,430	1,445	ttf
1 0 13	2,40	2,385	ttf	2 2 0	1,401	1,401	mf
1 1 10	2,26	2,272	ttf	2 1 19	1,336	1,339	mf
1 0 15	2,16	2,166	ttf	3 0 1	1,327	1,320	tf
2 0 0	1,983	1,982	F	3 0 5	1,294	1,303	ttf
1 1 14	1,961	1,971	TF	2 1 25	1,152	1,168	f
0 2 2		1,971		3 1 12		1,169	
2 0 6	1,914	1,895	f	1 3 14	1,143	1,142	mF
2 0 8	1,855	1,835	ttf	0 2 28	1,132	1,136	mf

Au cours de nos manipulations, nous avons pu isoler un monocristal de qualité suffisante pour amorcer l'étude cristallographique. L'examen des clichés obtenus selon les méthodes classiques révèle une maille quadratique dont les paramètres ont été affinés à partir des données du diagramme Debye-Scherrer (tableau II).

$$a = b = 3{,}96(1)\,\text{Å}, \qquad c = 38{,}8(1)\,\text{Å}.$$

Les écarts-types sont indiqués entre parenthèses.

Les clichés font de plus apparaître une surstructure correspondant à la maille suivante $a' = 4a = 15{,}84$ Å; $c' = c = 38{,}8$ Å.

L'étude structurale a dû être différée car nous ne disposons pas encore d'un cristal de qualité suffisante pour la mesure des intensités diffractées.

(*) Séance du 21 juillet 1975.

(1) R. JUZA et W. SCHULZ, *Z. anorg. allgem. chem.*, 275, 1954, p. 65.
(2) M. EL-BORAGY et K. SCHUBERT, *Z. Metallk.*, 61, (8), 1970, p. 579-584.
(3) P. VERDIER, R. MARCHAND et J. LANG, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 607.

Laboratoire de Chimie minérale C,
U. E. R. « Structure et Propriétés de la Matière »,
avenue du Général-Leclerc,
35031 *Rennes Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la synthèse et l'étude de quelques niobioporphyrines.*

Note (*) de MM. **Roger Guilard, Bernard Fliniaux, Bernard Maume** et **Pierre Fournari**, présentée par M. Henri Normant.

L'action du pentachlorure de niobium sur diverses porphyrines conduit à des systèmes comportant deux squelettes niobioporphyriniques, les deux atomes de niobium étant par ailleurs liés entre eux par un pont oxygène. L'action de l'acide acétique sur les métalloporphyrines obtenues se traduit par une rupture au niveau du pont oxygène et la fixation d'un groupe acétate sur le métal.

Les seuls résultats actuellement connus dans le domaine des porphyrines dérivées du niobium sont ceux signalés par Buchler [(1), (2)], qui a étudié l'action du pentachlorure de niobium sur l'octaéthylporphyrine (OEP)H_2 et obtenu des produits pour chacun desquels est proposée la structure qui apparaît la plus hautement probable.

Parallèlement aux recherches effectuées sur des titanoporphyrines (3) nous avons repris l'étude de Buchler en l'étendant à deux autres coordinats : la tétraphénylporphyrine (TPP)H_2 et l'octaméthylporphyrine (OMP)H_2; les diverses porphyrines répondant à la formule générale **1** :

1

avec $R^1 = C_2H_5$, $R^2 = H$: (OEP)H_2 **1** *a;*

$R^1 = H$, $R^2 = C_6H_5$: (TPP)H_2 **1** *b;*

$R^1 = CH_3$, $R^2 = H$: (OMP)H_2 **1** *c;*

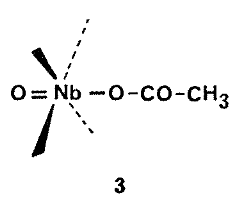
notre objectif étant de préciser l'influence de la nature de la porphyrine et celle du métal sur la réactivité chimique et les caractéristiques structurales des métalloporphyrines obtenues.

La porphyrine et le pentachlorure de niobium (proportions relatives 1/3) sont dissous dans le benzonitrile et le mélange est porté à ébullition. Après hydrolyse, le brut réactionnel est chromatographié et l'on isole finalement avec un bon rendement (80 %) une niobioporphyrine de type **2** :

2

les liaisons libres issues de chaque atome de niobium symbolisant les quatre liaisons métal-azote; **1** *a*, **1** *b* donnent respectivement naissance à **2** *a* ($C_{72}H_{88}N_8Nb_2O_3$) et **2** *b* ($C_{88}H_{56}N_8Nb_2O_3$).

Buchler ([2]) a signalé la possibilité d'observer un arrangement structural tel que **2** mais la réalité de l'existence des métalloporphyrines correspondantes n'a jamais été établie. La structure envisagée suggère une disposition octaédrique autour de l'atome métallique et laisse à penser que le pont oxygène est relativement labile; effectivement, par recristallisation dans l'acide acétique, les métalloporphyrines de type **2** conduisent aux produits **3** :



3

qui cristallisent avec une molécule d'acide acétique : **2** *a*, **2** *b* conduisant respectivement à **3** *a* ($C_{38}H_{47}N_4NbO_3$, CH_3COOH) et **3** *b* ($C_{46}H_{31}N_4NbO_3$, CH_3COOH).

La structure des composés des types **2** et **3** découle et des résultats analytiques et de l'étude de leurs caractéristiques spectroscopiques.

Sur le spectre ultraviolet des composés **2** on note la présence d'une bande intense de Soret (**2** *a* : 402 nm, **2** *b* : 419 nm) et dans le visible apparaissent une ou deux bandes de faible intensité entre 530 et 570 nm. Pour les dérivés **3**, la position de la bande de Soret est très voisine de celle signalée pour leurs précurseurs **2** mais dans le visible, entre 520 et 580 nm, se manifestent un plus grand nombre de bandes d'absorption (respectivement 2 et 4).

En RMN et, contrairement à ce qui est observé pour les titanoporphyrines, la complexation des composés **1** se traduit par un blindage des divers types de protons; de plus, pour **2** *b*, les protons phényliques deviennent magnétiquement équivalents. Ce résultat est vraisemblablement dû au fait que ces protons sont simultanément dans deux zones d'anisotropie des liaisons niobium-oxygène et la résultante de ces effets est pratiquement nulle. De façon générale les protons de **3** *a* et **3** *b* sont assez nettement déblindés ($0{,}1 < \Delta\delta < 1{,}0.10^{-6}$) par rapport aux protons correspondants de **2** *a* et **2** *b*. Par ailleurs, les protons phényliques ortho et méta, para de **3** *b* résonnent à des champs différents.

Les spectres infrarouges des composés de type **2** montrent une bande intense, vers 695 cm^{-1}, qui pourrait être attribuable à la vibration ν_{Nb-O}. Dans le cas des composés **3** on observe également une bande à 700 cm^{-1} et elle est accompagnée d'une bande très intense à 900 cm^{-1}, bande absente du spectre des produits **2**. L'absorption à 900 cm^{-1} serait caractéristique ([1]) d'une double liaison niobium-oxygène.

En spectrométrie de masse, et pour les produits **2**, apparaît le pic moléculaire (**2** *a* : 1298; **2** *b* : 1458); le pic parent est celui de $[(OEP)Nb{=}O]^+$ ou $[(TPP)Nb{=}O^+]$. Aux valeurs de *m/e* plus faibles, on retrouve la succession des pics caractéristiques de la fragmentation des coordinats porphyriniques. Pour les composés **3**, le pic moléculaire n'apparaît pas mais le pic parent est le même que celui des produits **2**.

L'ensemble de ces résultats nous paraît justifier pleinement les structures que nous avons attribuées aux niobioporphyrines synthétisées et nos premiers résultats relatifs aux porphyrines dérivées de $(OMP)H_2$ nous semblent traduire des arrangements structuraux de types **2** et **3**. Cependant la disposition spatiale des atomes constitutifs des diverses molécules — et plus particulièrement celle des composés **2** — ne peut être déduite de l'analyse des spectres observés. Une étude cristallographique, actuellement en cours [4] permettra de préciser les caractéristiques structurales des diverses niobioporphyrines obtenues.

(*) Séance du 21 juillet 1975.

(1) J. W. Buchler et K. Rohbock, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 8, 1972, p. 1073.
(2) J. W. Buchler, L. Puppe, K. Rohbock et H. H. Schneehage, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 206, 1973, p. 116.
(3) P. Fournari, R. Guilard, M. Fontesse, J. M. Latour et J.-C. Marchon, *J. Organometal. Chem.* (à paraître).
(4) C. Lecomte et J. Protas, *J. Amer. Chem. Soc.* (à paraître).

R. G., B. F. et P. F. :
Laboratoire de Polarographie organique associé au C. N. R. S.,
L. A. 33, *Faculté des Sciences Gabriel,*
6, *boulevard Gabriel,*
21000 *Dijon;*

B. M. :
Laboratoire de Biochimie des Interactions cellulaires,
Faculté des Sciences Mirande,
6, *boulevard Gabriel,*
21000 *Dijon.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactivité des acides résiniques du groupe pimarique : époxydation du sandaracopimarate de méthyle.* Note (*) de MM. **Bernard Delmond**, **Georges Pinto** et **Jacques Valade**, transmise par M. Raymond Calas.

Les auteurs étudient la réactivité des acides résiniques possédant le squelette pimarane et, en particulier, celle de l'acide sandaracopimarique. L'époxydation de l'ester méthylique dérivé de ce composé a permis d'isoler les deux époxydes-8.14 de configurations α et β et d'étudier leur réactivité. La faible stabilité vis à vis des acides de l'isomère α, qui se transforme dans ces conditions en un alcool allylique, a été mise en évidence.

L'époxydation de l'ester méthylique de l'acide sandaracopimarique (I) a été réalisée par J. W. Apsimon ([1]), au moyen de l'acide *m*.chloro perbenzoïque, en solution dans le chlorure de méthylène. Cet auteur obtient à côté de diènes et de produits secondaires, un mélange de deux composés : l'époxyde-8.14 de configuration β (II) et un alcool allylique (III).

Pour notre part, nous avons repris cette réaction, afin d'en préciser le déroulement :

Il semble en effet que l'alcool allylique (III) n'est pas un produit direct de la réaction et qu'il doit se former dans une seconde étape, probablement à partir de l'époxyde-8.14 α, isomère de celui précédemment obtenu. Ce type de transformation des époxydes en alcools allyliques est bien connu pour avoir lieu, en particulier, en présence de traces d'acide.

L'alcool allylique (III) devrait, par conséquent, provenir d'une isomérisation de l'époxyde-8.14 α, en présence de l'acide *m*.chloro benzoïque, formé au cours de l'époxydation.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé l'époxydation avec l'acide *p*.nitro perbenzoïque dans le chloroforme ; dans ces conditions, l'acide *p*.nitro benzoïque formé, pratiquement insoluble dans ce solvant, doit précipiter.

L'époxydation du sandaracopimarate de méthyle (I) dans le chloroforme pendant 12 h à température ordinaire, conduit essentiellement à un mélange des deux époxydes-8.14 α et β dans des proportions sensiblement identiques ; le monoépoxyde (IV), formé à partir de la double liaison vinylique, n'est présent qu'à l'état de traces. Il n'y a pas formation d'alcool type allylique comme dans le cas précédent :

Chacun des deux époxydes-8.14 a pu être isolé par chromatographie sur couches minces préparatives et par chromatographie sur colonne d'alumine neutre (grade III).

Les analyses, ainsi que les caractéristiques physicochimiques (infrarouge, RMN, masse), sont en accord avec les structures avancées pour ces deux époxydes; d'autres études en cours permettront de préciser les configurations proposées.

Nous avons étudié la stabilité de chacun des isomères α et β. L'époxyde-8.14 β (II) est relativement stable en milieu acide, par contre son isomère α (V) se dégrade assez facilement. Ainsi, l'époxyde-8.14 α en solution dans du deutériochloroforme ou dans du chloroforme en présence de traces d'acide s'isomérise spontanément pour conduire à l'alcool allylique (III). D'autre part, il se transforme également en alcool allylique avec l'acide *m*.chloro benzoïque, en solution dans le chlorure de méthylène :

CO_2Me (V) —$CHCl_3$ (H^+)→ CO_2Me OH (III) ←acide $m.ClC_6H_4CO_2H$— CO_2Me (V)

En dehors de la mise en évidence de la formation des deux époxydes isomères, en l'absence d'acide, nous avons pu confirmer notre hypothèse selon laquelle lors de l'époxydation du sandaracopimarate de méthyle avec l'acide *m*.chloro perbenzoïque, l'époxyde α, instable dans les conditions de la réaction, se dégrade en alcool allylique. Pour cela, nous avons réalisé l'époxydation en présence d'un tampon basique ([2]) qui détruit l'acide *m*.chloro benzoïque au fur et à mesure de sa formation.

C'est ainsi que si l'on réalise l'époxydation avec l'acide *m*.chloro perbenzoïque dans le chlorure de méthylène en présence d'une solution 0,5 M de bicarbonate de sodium (pH 8,3), on obtient au bout de 12 h un mélange des deux époxydes-8.14 α et β dans les mêmes proportions (1/1) qu'avec l'acide *p*.nitro perbenzoïque et sans aucune trace d'alcool allylique :

CO_2Me ⟶ O CO_2Me β + O CO_2Me α (1:1)

Soulignons enfin que l'époxydation du sandaracopimarate de méthyle avec les peracides conduit au mélange sensiblement équimoléculaire des deux époxydes-8.14 isomères, donc sans aucune stéréosélectivité. Par contre cette réaction montre une certaine régiosélectivité puisque seule la double liaison endocyclique se trouve époxydée, ce qui est logique, compte

tenu de la différence très importante de réactivité de ces deux doubles liaisons vis-à-vis du réactif électrophile.

(*) Séance du 23 juin 1975.

(1) J. W. APSIMON, *Chem. Commun.*, 1970, p. 83.

(2) W. K. ANDERSON et T. VEYSOGLU, *J. Org. Chem.*, 38, 1973, p. 2267.

Université de Bordeaux I,
Laboratoire de Chimie organique - Institut du Pin,
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence.*

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Action de la glucanase de* Penicillium notatum *sur les galactoxyloglucanes* (*amyloïdes*). Note (*) de MM. **Jean-Émile Courtois, Paul Le Dizet** et **Daniel Robic,** présentée par M. René Truhaut.

La glucanase purifiée de *Penicillium notatum* scinde trois amyloïdes en α-xylosyl-6-glucose et une fraction non dialysable. Celle-ci est formée de chaînes de β-glucose liés en 1 → 4 et parfois en 1 → 3, une partie des glucoses étant substitués en 6 par un β-galactosyl-2-xylose. Un schéma de structure est proposé.

Les galactoxyloglucanes de capucine (Cp), tamarin (Tm) et balsamine (Bs) ont des structures assez similaires avec une proportion de glucose non substitué supérieure pour Bs [([1]), ([2])]. Parmi les diverses glucanases étudiées la cellulase « Astra » de *Penicillium notatum* avait réalisé le clivage le plus sélectif en libérant de l'α-xylosyl-6-glucose et laissant une fraction soluble non dialysable.

Il nous fut nécessaire avant d'étudier cette fraction de purifier l'enzyme qui était associée à des polysaccharides contenant du galactose, du glucose et du mannose. Les tentatives de purification par le sulfate d'ammonium ou la chromatographie sur « Sephadex » se révélèrent infructueuses. Nous avons finalement retenu la fixation sur colonne d'hydroxylapatite suivie d'une élution par des solutions de molarités croissantes du tampon aux phosphates de potassium de pH 6,8. A la concentration 0,001 M il extrait les polysaccharides et pigments contaminants. Les fractions éluées ensuite à la concentration 0,1 M renferment une glucanase susceptible d'hydrolyser l'hydroxyéthyl-cellulose, la lichenine, la laminarine et les trois amyloïdes. Cette enzyme est associée à une faible proportion de cellobiase et de glucose-oxydase dont la plus grande partie est éluée par le tampon 0,2 M. Après action de la glucanase pendant 48 h à 37° et à pH 6,8 sur les trois amyloïdes, nous procédons à une inactivation thermique et dialysons. 1° Le dialysat contient presque exclusivement de l'α-xylosyl-6-glucose associé à d'autres oligosaccharides contenant xylose (Xyl) et glucose (Glc). 2° La fraction non dialysable ne se colore plus par l'iode. Elle représente 50 à 60 p. cent de l'amyloïde initial (Cp et Tm) et 75 p. cent (Bs). Les proportions moléculaires respectives des constituants sont voisines de 1 Gal, 1 Xyl et 2 Glc (Cp et Tm) ou 3 à 3,5 Glc (Bs). L'addition de trois parties d'éthanol insolubilise environ 50 p. cent des saccharides (Cp et Tm) ou 43 p. cent (Bs). La fraction insolubilisée a sensiblement les mêmes rapports d'oses associés que celle demeurée en solution. Après chromatographie descendante sur papier, de deux semaines, avec le solvant *n*-butanol : 10/pyridine : 5/eau : 5, l'adialysable de Cp a permis de séparer trois mégaoligosaccharides classés d'après leur mobilité croissante où les rapports moléculaires Gal/Xyl/Glc sont pour I : 1/0,93/2,2 (80 mg); II : 1/1,1/3 (20 mg) et III : 1/0,98/1,58 (33 mg).

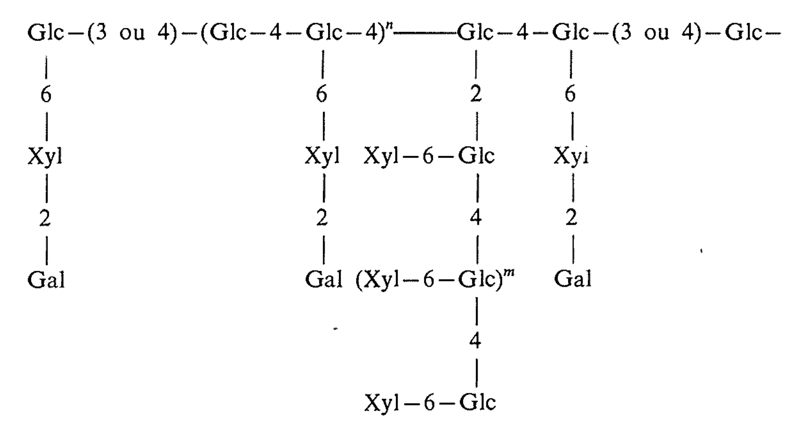
L'ensemble de la fraction non dialysable, soumise à la perméthylation suivie d'hydrolyse, fournit qualitativement les mêmes dérivés O-méthylés que les amyloïdes intacts et deux dérivés supplémentaires le di-O-méthyl 3.6 Glc et le tri-O-méthyl 2.4.6 Glc. La proportion de tri-O-méthyl 2.3.4 Xyl devient très minime alors que nous obtenons des quantités sensiblement équimoléculaires de di-O-méthyl 3.4 Xyl et de tétra-O-méthyl 2.3.4.6 Gal. Ceci tend à indiquer que la quasi totalité du Xyl y est osidifié

en 2 par Gal. La proportion de tri-O-méthyl 2.3.6 Glc est très supérieure à celle des amyloïdes intacts, ce qui indiquerait que les unités Glc non substituées en 6 figurent dans l'adialysable.

En outre, un second dérivé tri-O-méthylé de Glc, le 2.4.6 a été décelé, ce qui indiquerait la présence de liaisons $1 \rightarrow 3$ avec des unités Glc non substituées.

Il ne s'agit pas d'un artéfact provoqué par l'enzyme car l'amyloïde intact de Bs perméthylé puis hydrolysé a permis de séparer ce dérivé 2.4.6 identifié par son anilide. En outre, l'oxydation par l'acide periodique suivie d'une réduction par le borohydrure de potassium puis d'une dialyse a été répétée trois fois successivement sur chacun des amyloïdes en suivant la technique de Ishak et Painter ([3]). L'hydrolyse acide du polyalcool a fourni Glc dans tous les cas. Ce Glc rebelle à l'oxydation periodique paraît être osidifié en 3. Cet ensemble amène à considérer que les amyloïdes sont formés d'une chaîne d'unités β-Glc liées en $1 \rightarrow 4$ et parfois en $1 \rightarrow 3$. Dans certaines zones se succèdent des branchements en 6 par le β-Gal-2-Xyl, dans d'autres Glc est substitué en 2 ou il fixe une chaîne de glucosane $1 \rightarrow 4$ ou tous les Glc sont substitués en 6 par un α-Xyl.

Nous proposons donc le schéma de structure suivant :



Xyl = α-xylopyrannose, Glc = β-glucopyrannose, Gal = β-galactopyrannose

(*) Séance du 21 juillet 1975.

([1]) J.-É. Courtois et P. Le Dizet, *Comptes rendus*, 277, série D, 1973, p. 1957.
([2]) J.-É. Courtois et P. Le Dizet, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 81.
([3]) M. F. Ishak et T. Painter, *Acta Chem. Scand.*, 27, 1973, p. 1268.

Laboratoire de Chimie biologique,
Équipe de Recherche
associée au C. N. R. S. n° 99,
Faculté des Sciences pharmaceutiques
et biologiques,
4, *avenue de l'Observatoire,*
75006 *Paris.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Effet d'un gradient thermique sur l'établissement d'une onde stationnaire ultrasonore dans un barreau de verre.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Mazeau** et **Jerzy Zarzycki,** transmise par M. Ivan Peychès.

On étudie l'effet d'un gradient thermique sur l'établissement d'une onde stationnaire ultrasonore dans un barreau de verre. On résout l'équation de propagation d'une onde longitudinale dans le cas où l'inverse de la vitesse du son varie linéairement en fonction de la position le long du barreau. On donne une application numérique relative à un verre du système SiO_2-Li_2O-TiO_2 et l'on montre que le nœud de déplacement et le ventre de la déformation ne sont plus confondus et qu'ils sont décalés vers l'extrémité libre du barreau, l'effet étant plus important pour le ventre de la déformation.

Dans les applications courantes des ultrasons de puissance, on utilise des barreaux résonnants généralement accordés en demi-longueur d'onde à la température ambiante ([1]). Dans une étude précédente ([2]) sur la cristallisation d'un verre en présence d'ultrasons, la méthode expérimentale qui a été mise en œuvre consiste à faire vibrer à la résonance un échantillon introduit partiellement dans un four. Le barreau se trouve ainsi placé dans un gradient thermique qui entraîne une variation continue du module d'Young du verre (ou de la vitesse du son). La zone vitro-cristalline produite dans ces conditions est décalée vers l'extrémité libre du barreau et est associée à une région de déformation importante. Ce décalage nous a conduit à étudier l'effet du gradient de température sur l'onde stationnaire ultrasonore.

Dans la présente Note, nous résolvons l'équation de propagation d'une onde longitudinale dans un milieu dont le module d'Young varie avec la distance. Nous recherchons la solution stationnaire de cette équation et nous montrons à l'aide d'une application numérique comment celle-ci est modifiée par rapport au cas classique où la température du barreau est homogène sur toute sa longueur.

Résolution de l'équation de propagation. — On considère la propagation d'une onde longitudinale suivant la direction x dans un barreau de section constante dont les dimensions sont petites devant la longueur l. Le matériau est supposé parfaitement élastique. Dans ces conditions, l'équation de propagation s'écrit :

$$\frac{\partial^2 s}{\partial t^2} = 2v\frac{\partial v}{\partial x}\frac{\partial s}{\partial x} + v^2\frac{\partial^2 s}{\partial x^2}, \tag{1}$$

où s est le déplacement et v la vitesse locale de propagation de l'onde définie par :

$$v(x) = [\mathrm{E}(x)/\rho]^{1/2},$$

E est le module d'Young du matériau et ρ sa masse volumique qui est supposée constante.

En utilisant la méthode de séparation des variables, la solution s'écrit : $s(x, t)$ = Partie imaginaire de $[\mathrm{Y}(x).\mathrm{T}(t)]$ où $\mathrm{T}(t)$ est de la forme : $\mathrm{T}(t) = \mathrm{A}\exp(ipt) + \mathrm{B}\exp(-ipt)$ A, B, p sont des constantes.

En effectuant le changement : $Y = f(u)$ avec $u = \int_0^x 1/v^2\, d\eta$ dans l'équation différentielle qui donne $Y(x)$, on obtient :

$$\frac{d^2 f(u)}{du^2} + p^2 v^2 f(u) = 0. \tag{2}$$

En général, l'expression de v^2 en fonction de u n'est pas simple. Un cas particulier intéressant, justifié par les données expérimentales, consiste à prendre une variation de $1/v$ du type :

$$\frac{1}{v(x)} = ax + b, \tag{3}$$

où a et b sont des constantes.

L'équation (2) s'écrit alors :

$$\frac{d^2 f(u)}{du^2} + p^2 (3\,au + b^3)^{-2/3} f(u) = 0. \tag{4}$$

Une solution approchée de cette équation est donnée par la méthode B. K. W. ([3]). On en déduit facilement la solution approchée en x :

$$Y(x) \simeq \frac{1}{p^{1/2}} (ax+b)^{1/2} \left\{ C_1 \exp\left[\frac{ip}{2}(ax^2 + 2\,bx)\right] + C_2 \exp\left[-\frac{ip}{2}(ax^2 + 2\,bx)\right]\right\}, \tag{5}$$

où C_1 et C_2 sont des constantes.

La solution générale de l'équation de propagation (1) est alors donnée par :

$$s(x, t) = \frac{1}{p^{1/2}} (ax+b)^{1/2} \left\{ C \cos\left[\frac{p}{2}(ax^2 + 2\,bx)\right].\sin pt + C' \sin\left[\frac{p}{2}(ax^2 + 2\,bx)\right].\cos pt \right\}, \tag{6}$$

où C et C′ sont deux nouvelles constantes.

L'application des conditions aux limites $s(x, \mathrm{o}) = 0$ et $s(\mathrm{o}, t) = s_0 \sin \omega t$ donne la solution stationnaire approchée :

$$s(x, t) = \frac{s_0}{b^{1/2}} (ax+b)^{1/2} \cos\left[\frac{\omega}{2}(ax^2 + 2\,bx)\right].\sin \omega\, t \tag{7}$$

que l'on écrit $s(x, t) = S(x).\sin \omega t$.

L'amplitude de la déformation au point x définie par

$$D(x)=\frac{dS(x)}{dx}$$

s'exprime par :

(8)
$$D(x)=\frac{s_0}{b^{1/2}}\left\{\frac{a}{2}(ax+b)^{-1/2}\cos\left[\frac{\omega}{2}(ax^2+2bx)\right]-\omega(ax+b)^{3/2}\sin\left[\frac{\omega}{2}(ax^2+2bx)\right]\right\}.$$

La condition de résonance du barreau est obtenue en écrivant qu'à l'extrémité libre $x=l$, il existe un ventre de déplacement. On trouve facilement cette condition, soit :

(9)
$$\operatorname{tg}\frac{\omega_0}{2}(al^2+2bl)=\frac{a}{2\omega_0(al+b)^2}.$$

Pour a, b, et l fixés, cette égalité donne la fréquence de résonance du barreau $\nu_0=\omega_0/2\pi$.

Application. — Cette application est relative à un barreau de verre de section carrée (10×10 mm) et de longueur 150 mm accordé en demi-longueur d'onde à la température ambiante. Le verre considéré a pour composition molaire : 64,3 % SiO_2-32 % Li_2O-3,7 % TiO_2. La détermination de la vitesse de propagation du son dans ce verre en fonction de la température a été faite à l'aide de l'élasticimètre de Cabarat dans un domaine de fréquence voisin du kilohertz [4].

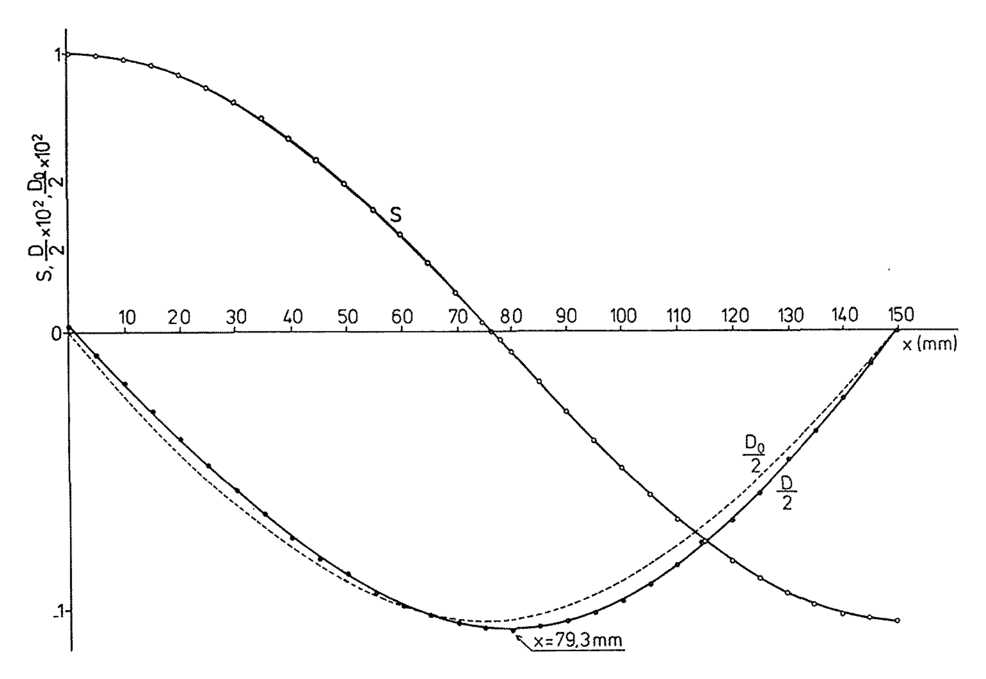
Dans le développement mathématique, on ne tient pas compte de l'influence de la température sur la masse volumique et la longueur. En effet, pour un intervalle de température de 400°C, la variation de la masse volumique est de 2,4 %, celle de la longueur de 0,8 % et celle de la vitesse de 10 %. Comme la vitesse intervient au carré dans l'expression du module d'Young, sa variation est prépondérante.

Le gradient longitudinal de la température est mesuré par un thermocouple que l'on déplace au cœur de l'échantillon. A partir de cette mesure, et en utilisant les variations de la vitesse de propagation en fonction de la température, on déduit graphiquement la variation de $1/v$ en fonction de la distance x. $v^{-1}(x)$ peut être représentée approximativement par une équation du type (3) avec : $a=1{,}133.10^{-10}$ s.mm^{-2} et $b=1{,}6975.10^{-7}$ s.mm^{-1}.

On vérifie d'autre part que la condition d'application de la méthode B. K. W. [3] est satisfaite dans ce cas. On peut par conséquent utiliser les équations (7), (8) et (9). L'application numérique dans ces relations en prenant s_0 égal à l'unité, permet d'obtenir les variations des amplitudes du déplacement et de la déformation en fonction de x (*fig.*). On a reporté également sur cette figure l'amplitude de la déformation D_0 dans le cas où la température est constante le long du barreau.

Cette application montre la modification du système stationnaire dans le cas où le module d'Young varie avec la distance. Le nœud de déplacement et le ventre de la déformation ne sont plus confondus et ils sont décalés vers l'extrémité libre du barreau.

Le décalage est le plus important pour le ventre de la déformation. On peut montrer que ce décalage augmente en même temps que le paramètre a, ou encore, en même temps que le gradient de température; il faut toutefois que le matériau reste dans le domaine d'élasticité.



Amplitudes du déplacement (S) et de la déformation (D) en fonction de la position le long du barreau.

$a = 1{,}133.10^{-10}\,\text{s.mm}^{-2}$, $b = 1{,}6975.10^{-7}\,\text{s.mm}^{-1}$, $\nu_0 = 18782{,}4$ Hz.

En toute rigueur, ce calcul n'est pas applicable à la détermination précise de la position de la zone vitro-cristalline ([2]), car la dévitrification se produit au-delà du domaine élastique du verre. Cependant, il est valable au début du traitement et il permet de déterminer le sens du déplacement du ventre de la déformation au cours de l'établissement du gradient de température.

(*) Séance du 28 juillet 1975.

([1]) D. Ensminger, *Ultrasonics*, M. Dekker, 1973.

([2]) J. P. Mazeau et J. Zarzycki, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 417.

([3]) J. Mathews, R. L. Walker et W. A. Benjamin, *Mathematical Method of Physics*, 1964, p. 26.

Laboratoire de Science des Matériaux,
Laboratoire des Verres du C. N. R. S.,
Université de Montpellier II,
34060 *Montpellier Cedex.*

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Influence de traces d'oxyde d'azote sur l'oxydation du méthane : détermination de la vitesse d'initiation par simulation.* Note (*) de MM. **Alain Perche** et **Michel Lucquin**, présentée par M. Paul Laffitte.

L'influence de traces de peroxyde d'azote sur l'oxydation du méthane par l'oxygène semble dans les conditions de notre étude porter sur la seule réaction d'initiation. La simulation d'un mécanisme en chaînes ramifiées permet de déterminer la constante de vitesse de la réaction

$$CH_4 + NO_2 \rightarrow CH_3^{\cdot} + HNO_2, \qquad k = 10^{9,1\pm0,4} \exp(-29\,000/RT)\ cm^3.mol^{-1}.s^{-1}.$$

L'addition de faibles quantités de peroxyde d'azote à un mélange de méthane et d'oxygène modifie sensiblement la réaction lente de basse température (inférieure à 500°C) dont la période d'induction est notablement raccourcie (*fig.* 1). Le fait que les parties sigmoïdes des différentes courbes soient superposables signifie vraisemblablement que,

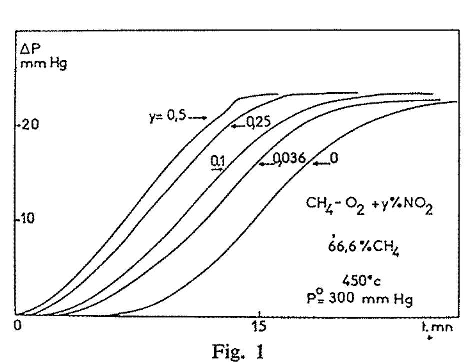


Fig. 1

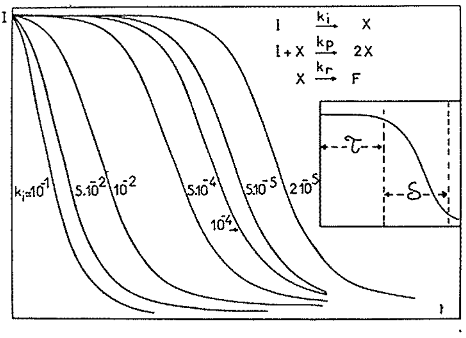


Fig. 2

dans ces conditions paramétriques particulières, NO_2 n'influe que très peu sur le processus de ramification.

Modèle réactionnel. — Le rôle du peroxyde d'azote n'étant notable que sur la vitesse d'initiation, il n'y a lieu d'ajouter au schéma d'oxydation du méthane par l'oxygène que la réaction $CH_4+NO_2 \rightarrow CH_3^{\cdot}+HNO_2$. Le mécanisme se ramène alors, en simplifiant au maximum les étapes de propagation, ramification et rupture à :

$$\begin{array}{lll} CH_4+O_2 & \rightarrow & CH_3^{\cdot}+HO_2^{\cdot}\ , \quad k_1, \\ CH_4+NO_2 & \rightarrow & CH_3^{\cdot}+HNO_2, \quad k_1', \\ CH_3^{\cdot}+O_2 & \rightarrow & \text{chaîne primaire et ramification}, \\ \text{radicaux} & \rightarrow & \text{rupture}, \end{array}$$

qui peut être simplifié en utilisant le formalisme habituel ([1]) en $I \xrightarrow{v_i} X$, $I+X \xrightarrow{v_p} 2X$ et $X \xrightarrow{v_r} F$ où I, X, et F sont respectivement les produits initiaux, les centres actifs et les produits finals.

L'expression de la vitesse d'initiation est :

$$v_i = k_i(CH_4)(O_2)+k_1'(CH_4)(NO_2) = (v_i)_{y=0}(1+0{,}03\,(k_1'/k_1)\,y),$$

avec

$$y = \text{pourcentage de } NO_2 = 100\,p_{NO_2}/(p_{CH_4}+p_{O_2}+p_{NO_2}) \qquad \text{et} \qquad (CH_4)^0 = 2(O_2)^0.$$

PRINCIPE DES CALCULS. DÉTERMINATION DE LA VITESSE D'INITIATION. — La résolution du système d'équations correspondant au mécanisme simplifié a été effectuée à l'aide d'un calculateur analogique. Les résultats sont reportés figure 2 ; la vitesse d'initiation est variable, par contre $k_p = 1$, $k_r = 0{,}3$, $I^0 = 1$ et $X^0 = 0$ pour chaque courbe.

L'identification entre les courbes expérimentales et les courbes calculées est réalisée en admettant une correspondance entre le rapport τ/δ de la période d'induction τ sur le temps de réaction δ et le rapport v_i/v_p, c'est-à-dire qu'à deux courbes ayant même rapport τ/δ correspondent deux mécanismes pour lesquels les rapports v_i/v_p sont identiques. En pratique le temps τ correspond à la période écoulée jusqu'à un avancement de 2,5 % de la réaction, δ au temps écoulé entre l'avancement 2,5 et l'avancement 95 %. Ce critère adopté, il est possible de déduire v_i/v_p à partir des mesures de τ et δ. La valeur de v_p n'étant pas affectée par la présence de traces d'oxydes d'azote, on peut écrire :

$$\alpha = (v_i/v_p)_y/(v_i/v_p)_{y=0} = (v_i)_y/(v_i)_{y=0} = 1+0{,}03\,(k'_1/k_1)\,y. \tag{1}$$

Le graphe $\alpha = f(y)$ doit donc être une droite dont la pente nous fournit k'_1/k_1. Ces mesures faites à différentes températures donnent la différence des énergies d'activation $E'_1 - E_1$.

RÉSULTATS. — Entre 417 et 486°C, la relation (1) semble vérifiée et les droites $\alpha = f(y)$ conduisent aux valeurs de k'_1/k_1 suivantes :

TABLEAU I

T°C	417	425	450	460	486
$10^{-3} \times (k'_1/k_1)$......	10,9	6,5	5,5	2,8	1,8

Les données de la littérature [(2), (3), (4)] permettent d'estimer k_1 à

$$10^{13{,}5\pm0{,}3}\exp(-(55\pm2)\,10^3/RT)\,\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1}.$$

L'erreur expérimentale est d'environ 20 % sur le rapport k'_1/k_1. Par conséquent,

$$k'_1 = 10^{9{,}1\pm0{,}4}\exp(-(29\pm3)\,10^3/RT)\,\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1}.$$

Il est intéressant de comparer cette valeur avec celles de la littérature groupées dans le tableau suivant :

TABLEAU II

Référence	5	6	7	8	Présent mémoire
$A_{\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1}}$	10^9	10^{13}	$10^{13,4}$	$10^{13,1}$	$10^{9,1}$
$E_{\text{kcal/mole}}$	21	28	34	33,5	29
k 450°C..................	$10^{2,7}$	$10^{5,4}$	$10^{3,2}$	$10^{3,0}$	$10^{0,4}$

La méthode de mesure utilisée par certains auteurs [(5), (7), (8)] consiste à faire réagir le méthane avec le dioxyde d'azote et à mesurer $d\,(CH_4)/dt$ pour un temps aussi proche que possible de l'introduction des réactifs dans le réacteur. La mesure peut s'effectuer au mieux pour un temps de l'ordre de 1 ou 2 s. A cet instant, la consommation du méthane se fait vraisemblablement essentiellement par les étapes radicalaires de

propagation et non plus par la seule initiation. La constante de vitesse que nous avons déterminée est celle de la réaction élémentaire d'initiation d'un mécanisme en chaînes : il est normal qu'elle soit plus faible que celle d'une réaction globale de nitration considérée comme une réaction simple d'ordre 2.

Lors d'une nouvelle expérience, nous avons utilisé la même méthode que ces auteurs dans les conditions paramétriques suivantes : T = 477°C, $p^0_{CH_4} = 170$ mmHg, $p^0_{NO_2} = 35$ mmHg et mesuré

$$(d(CH_4)/dt)_{t=1\,s} = 10^{-7}\ \text{mol.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}.$$

Si l'on envisage, par exemple les étapes initiales suivantes : pour le mécanisme de nitration du méthane :

$$CH_4+NO_2 \xrightarrow{k'_1} CH_3^{\bullet}+HNO_2 \text{ à } 477°C, \qquad k'_1 = 10^{0,7},$$
$$HNO_2 \xrightarrow{k_2} NO+OH^{\bullet}, \qquad k_2 = 0,9 \quad (^9),$$
$$CH_4+OH^{\bullet} \xrightarrow{k_3} CH_3^{\bullet}+H_2O, \qquad k_3 = 10^{12,3} \quad (^9),$$

La disparition du méthane se faisant uniquement par 1' et 3, il vient

$$d(CH_4)/dt = -k'_1(CH_4)(NO_2)-k_3(CH_4)(OH).$$

La contribution de l'étape d'initiation est 7.10^{-11} mol.cm^{-3}.s.$^{-1}$; la concentration des radicaux hydroxyles doit être de l'ordre de 2.10^{-14} mol/cm^3 pour retrouver la valeur expérimentale de $d(CH_4)/dt$. La vitesse de décomposition de HNO_2 est suffisante pour que même après un temps très court, la concentration des radicaux $OH^{\bullet}$ soit de cet ordre. La valeur de k'_1 que nous avons déterminée semble donc bien correspondre à l'étape élémentaire d'initiation.

(*) Séance du 4 août 1975.

(1) M. Lucquin, J. Montastier, F. Langrand et A. Perche, *J. Chim. Phys.*, 66, 1969, p. 1389.
(2) N. Semenov, *Some Problems of Kinetics and reactivity*, 2, 1958, p. 104, Pergamon Press.
(3) T. Asaba, K. Yoneda, N. Kikihara et T. Hikita, *Ninth Symposium on Combustion*, Academic Press, New York, 1963, p. 193.
(4) A. Borisov et G. Stachkov, cités par Kondratiev, *Constantes cinétiques de réactions radicalaires*, Additif, Moscow, 1970.
(5) Harnsberger, *Thèse*, Université de Californie, 1951.
(6) A. Gagarina et N. Emmanuel, *Russian J. Phys. Chem.*, 33, 1959, p. 1872.
(7) A. Topchiev, *Record. Chem. Prog.*, 22, 1961, p. 231.
(8) V. Shtern, *Moskva, Izd. Nauk.*, 1966, p. 286.
(9) Kondratiev, *Constantes cinétiques de réactions radicalaires en phase gazeuse*, Akad. Nauk. S. S. S. R., Moscow, 1970.

Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion,
Université des Sciences et Techniques de Lille,
B. P. n° 36,
59650 *Villeneuve d'Ascq.*

CATALYSE. — *Mesure sélective de la surface du platine sur les catalyseurs bimétalliques de reformage du type* Pt-Sn-Al_2O_3. Note (*) de MM. **Robert Bacaud** et **François Figueras,** présentée par M. Paul Laffitte.

Dans le cas des catalyseurs Pt-Sn-Al_2O_3, un bon accord est observé entre les dispersions du platine déterminées par les trois méthodes suivantes :
a. adsorption directe de H_2 ou CO;
b. adsorption directe d'oxygène à température ambiante sous faible pression ($p = 0,1$ torr);
c. titrage de l'hydrogène préadsorbé par l'oxygène sous faible pression. Cette dernière technique peut donc être utilisée pour déterminer la dispersion du platine sur ces bimétalliques Pt-Sn-Al_2O_3. Il suffit pour cela d'opérer sous pression réduite.

Les catalyseurs bimétalliques Pt-Sn-alumine sur support ont constitué une amélioration pratique importante des masses catalytiques utilisées dans le raffinage du pétrole; ces catalyseurs présentent en particulier une durée de vie supérieure à celle de leurs prédécesseurs Pt-Al_2O_3. Les améliorations apportées par l'étain n'ont pour l'instant fait l'objet d'aucune publication fondamentale bien que la bibliographie de brevet soit très fournie sur le sujet. Une étude théorique sur ce système nécessite la connaissance de la surface métallique du platine; si les méthodes de détermination de cette surface sont bien connues dans le cas du Pt-Al_2O_3 [(1) à (4)] il en va autrement dans le cas des catalyseurs bimétalliques car la présence du deuxième métal introduit des complications. Le présent travail avait donc pour but de définir des conditions expérimentales permettant de mesurer sélectivement la surface du platine dans les catalyseurs Pt-Sn-Al_2O_3.

Le principe de la méthode consiste à utiliser les différences de réactivité du platine et de l'étain vis-à-vis des différents absorbants (H_2, O_2 et CO).

Les solides utilisés sont préparés, à partir d'une alumine γ non poreuse, d'après le protocole breveté par la Compagnie Française de Raffinage (C.F.R.) (5) : imprégnation par une solution aqueuse de $SnCl_2$, séchage puis calcination à 400°C, imprégnation par une solution H_2PtCl_6 et séchage; le solide final peut être calciné (noté C) ou non (noté NC). La réduction est effectuée par l'hydrogène à 500°C. Les quantités de gaz chimisorbé sont mesurées par volumétrie dans les expériences sous faible pression et par gravimétrie dans celles à plus forte pression.

Les résultats obtenus par la volumétrie sont rassemblés dans le tableau I, les volumes d'hydrogène et d'oxygène absorbés sont rapportés au nombre d'atomes de platine de l'échantillon; dans ce tableau $H_{(1)}$ représente le volume d'hydrogène absorbé sur la surface nue, c'est-à-dire consommé par la réaction

$$(1) \qquad Pt + 1/2\,H_2 \rightarrow PtH,$$

$O_{(1)}$ représente de même le volume d'oxygène chimisorbé dans l'adsorption directe :

$$(2) \qquad Pt + 1/2\,O_2 \rightarrow PtO,$$

$H_{(2)}$ représente le volume d'hydrogène consommé par le titrage de l'oxygène préadsorbé dans la réaction :

$$(3) \qquad PtO + 3/2\,H_2 \rightarrow PtH + H_2O,$$

$O_{(2)}$ représente le volume d'oxygène consommé par la réaction de titrage de l'hydrogène préadsorbé dans la réaction

$$(4) \qquad PtH + 3/4\,O_2 \rightarrow PtO + 1/2\,H_2O.$$

La comparaison de $H_{(1)}$ et $O_{(1)}$, quantités adsorbées dans la chimisorption directe, montre un accord acceptable entre ces deux valeurs; l'écart entre elles ne devient notable

TABLEAU I

Stœchiométries des adsorptions d'hydrogène et d'oxygène, ainsi que des titrages H_2-O_2 *sur différents catalyseurs* Pt-Sn-Al_2O_3

Catalyseur	$H_{[1]}$/Pt	$O_{[1]}$/Pt	$H_{[2]}$/Pt	$O_{[2]}$/Pt	$H_{[2]}/H_{[1]}$	$O_{[2]}/O_{[1]}$	$O_{[2]}/H_{[1]}$
Pt 0,5-Sn 0,5 (NC).....	0,47	0,5	1,56	0,69	3,3	1,39	1,47
Pt 1-Sn 0,5 (NC).......	0,78	0,8	2,0	0,97	2,56	1,21	1,24
Pt 1-Sn 0,5 (C).........	0,8	0,93	2,4	1,1	3	1,18	1,37
Pt 1-Sn 0,2 (C).........	0,61	0,59	1,27	0,79	2,1	1,34	1,3
Pt 1,5-Sn 0,5 (C).......	0,8	1	2,48	1	3,1	1	1,25
Pt 2-Sn 0,5 (C).........	0,67	0,94	2,22	1,13	3,3	1,2	1,68
Pt 2-Sn 0,2 (NC).......	0,23	0,33	0,7	0,36	3	1,1	1,56
Pt 0,4-Sn 0,2 (C).......	0,49	–	–	0,68	–		1,4

qu'à forte teneur en platine, c'est-à-dire pour des solides sur lesquels on sait par ailleurs que l'étain est en grande partie réduit ([6]). Si l'on tient compte que la première adsorption d'oxygène peut être également erronée par suite des traces d'hydrocarbures adsorbés, l'écart de 20 % observé ici reste dans des limites raisonnables.

TABLEAU II

Exemples de reproductibilité des cycles de titrage sous faible pression

Catalyseur	$H_{[1]}$	$O_{[2]}$	$H_{[2]}$	$O_{[3]}$	$H_{[3]}$	$O_{[4]}$
Pt 2-Sn 0,2 (C)..........	3,1	5,7	11,3	5,7	10,7	–
Pt 0,4-Sn 0,2 (NC)......	–	–	2,3	1,0	2,3	1,0
Pt 2-Sn 0,5 (C)..........	4,85	5,8	11,8	5	11,4	5,2
Pt 1,5-Sn 0,5 (C)........	4,5	4,2	11	5	11	–

Le titrage de l'oxygène préadsorbé par l'hydrogène conduit à une bonne reproductibilité des cycles d'adsorption (*cf.* tableau II) et à une stoechiométrie assez bien définie puisque le rapport H_2/H_1 est voisin de 3 et que les rapports O_2/O_1 ou O_2/H_1 restent proches de 1,5. La stoechiométrie du titrage correspondrait donc aux équations (1) à (4) précédentes, proposées par Benson et Boudart (2) dans le cas de ce titrage sur le platine-alumine. La présence de l'étain ne semble donc pas gêner considérablement le titrage de la surface du platine.

Dans le cas des catalyseurs Pt-Al_2O_3, Wilson et Hall ([4]) ont montré que la stoechiométrie de l'adsorption d'oxygène varie avec la dispersion du métal et passe de O/Pt = 1 pour les grosses particules à O/Pt = 1/2 pour les particules de taille inférieure à 15 Å, soit

une dispersion de 50 à 60 %; cet effet a été interprété en admettant qu'il n'y a pas suffisamment d'électrons disponibles dans ces petites particules métalliques pour compléter une monocouche d'oxygène ([7]). Or, le résultat que nous obtenons ici est que cette stoechiométrie ne change pas avec la dispersion du platine. La contradiction n'est cependant qu'apparente car les études concernant l'état de réduction de l'étain ont montré que cet élément est partiellement et parfois totalement réduit à l'état métallique; ce métal se comportant comme un donneur d'électron, il est normal d'observer un accroissement de l'adsorption d'oxygène sur les petites particules de platine.

Le titrage H_2-O_2 à température ambiante sous une pression de 100 Torr conduit à des cycles reproductibles après trois à quatre adsorptions au cours desquelles la masse d'oxygène décroît : cette phase initiale est attribuée à l'oxydation de l'étain métallique formé lors de la réduction et à la ségrégation de l'oxyde en une phase séparée du platine. Les dispersions du platine que l'on peut calculer à partir des masses adsorbées dans les cycles reproductibles (généralement à partir du cinquième cycle) sont très comparables à celles que l'on obtient en volumétrie comme le montre le tableau III.

TABLEAU III

Comparaison des dispersions du platine déduites des titrages volumétriques et gravimétriques et de l'adsorption de CO

Catalyseur	% D par titrage volumétrique	% D par titrage gravimétrique	CO/Pt
Pt 0,4-Sn 0,2 (C).......	68	52	0,71
Pt 0,4-Sn 0,2 (NC).....	45	49	0,54
Pt 0,6-Sn 0,2 (NC_1)....	72	76	0,75
Pt 0,6-Sn 0,2 (NC_2)....	-	96	1
Pt 2-Sn 0,2 (NC).......	43	40	0,46
Pt 1-Sn 2 (NC).........	-	45	0,53

A 120°C par contre, la reproductibilité des cycles d'adsorption H_2-O_2 s'établit immédiatement et la quantité adsorbée est telle qu'elle ne peut représenter que la surface totale du platine et de l'étain. L'interprétation des volumes adsorbés est cependant difficile car on ne connaît pas la stoechiométrie de l'adsorption d'oxygène sur l'étain.

L'adsorption de CO a été mesurée sur certains échantillons et les dispersions que l'on peut déduire de ces mesures sont rassemblées dans le tableau III; on a admis dans ce cas que la stoechiométrie de l'adsorption de l'oxyde de carbone sur le platine est de 1, ce qui est justifié par les spectres infrarouges du CO adsorbé ([8]). Les dispersions du platine ainsi calculées sont en bon accord avec celles que fournit le titrage H_2-O_2.

En conclusion, les valeurs de la surface du platine mesurées par adsorption de réactifs spécifiques du platine tels que CO ou H_2 ([9]), d'oxygène sous faible pression ou par titrage H_2-O_2 sont en bon accord et conduisent à des stoechiométries d'adsorption définies et voisines de celles obtenues sur le platine seul. Parmi ces méthodes, la plus aisée à mettre en œuvre et la plus sûre sur le plan expérimental est le titrage H_2-O_2. Une conclusion intéressante de cette étude est que l'on peut utiliser cette technique, maintenant classique, dans le cas des

bimétalliques Pt-Sn-Al_2O_3 à condition d'opérer sous faible pression. Cette méthode semble susceptible de généralisations à d'autres systèmes pourvu que les affinités pour l'oxygène des deux métaux soient différentes, comme dans le cas des alliages Pt-Au par exemple.

(*) Séance du 30 juin 1975.

(1) H. L. Gruber, *J. Phys. Chem.*, 66, 1962, p. 48.
(2) J. E. Benson et M. Boudart, *J. Catal.*, 4, 1965, p. 705.
(3) Y. Barbeaux, B. Roger, J. P. Beaufils et J. E. Germain, *J. Chim. Phys.*, 67, 1970, p. 1035.
(4) G. R. Wilson et W. K. Hall, *J. Catal.*, 17, 1970, p. 190
(5) *Ger. Offen.*, n° 2 006 414, 1970, (C. F.R.).
(6) R. Bacaud, P. Bussière, F. Figueras et J. P. Mathieu, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 159.
(7) R. A. Dalla Betta et M. Boudart, *Ve Cong. Intern. Catalyse*, Palm Beach, 1972, communication n° 100.
(8) M. Primet, Communication personnelle.
(9) G. C. Bond, *Catalysis by Metals*, Academic Press, London, 1963.

Institut de Recherches sur la Catalyse du C. N. R. S.,
39, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69626 *Villeurbanne.*

CATALYSE. — *Influence de la pression d'hydrogène sur le caractère exigeant de l'hydrogénolyse.* Note (*) de MM. **Jean-Paul Boitiaux, Germain Martino** et **Roger Montarnal** présentée par M. Paul Laffitte.

L'influence de la pression d'hydrogène sur la vitesse d'hydrogénolyse du *n*-hexane sur iridium pour différentes tailles de cristallites a été étudiée dans le domaine allant de 2 à 15 bars.

Il apparaît que cette réaction, exigeante sous faible pression d'hydrogène, perd ce caractère sous pression plus élevée.

L'étude de l'hydrogénolyse du *n*-hexane sur iridium nous a permis de mettre en évidence une cinétique complexe et de proposer une formule théorique représentant les faits expérimentaux et en particulier la présence d'un maximum pour $v = f(pH_2)$ [1].

Considérant cette influence complexe de l'hydrogène quand sa pression varie de 2 à 15 bars, il nous est paru intéressant d'examiner si le caractère exigeant observé pour cette réaction dans le domaine des faibles pressions partielles [[2] à [5]] se manifestait pour tout le domaine de pressions des réactifs. Nous avons ainsi cherché à déterminer la variation de la vitesse initiale spécifique en fonction de la pression d'hydrogène, à pression de *n*-hexane donnée, pour différents diamètres de cristallites. Les vitesses initiales spécifiques sont exprimées en moles par heure par mètre carré de métal.

MÉTHODE EXPÉRIMENTALE. — Un appareillage classique a été utilisé pour le test des catalyseurs sous pression. Des précautions importantes ont été prises en ce qui concerne la pureté des réactifs : l'oxygène et la vapeur d'eau contenus dans l'hydrogène et l'hélium ont été éliminés par passage sur déoxo et tamis moléculaire. L'hexane a été distillé sur sodium sous atmosphère inerte et on a vérifié qu'il ne contenait aucune impureté détectable en chromatographie.

Les recettes liquides et gaz sont analysées par chromatographie.

Les mesures cinétiques sont faites à 250°C, sous une pression totale de 16 bars et une pression d'hydrocarbure de 1,3 bars, la pression d'hydrogène étant ajustée par l'emploi de mélanges hélium, hydrogène.

Les catalyseurs sont préparés par imprégnation de silice par l'acide chloroiridique. Ils sont séchés, calcinés 2 h sous air à température variable puis traités 12 h à 500°C sous hydrogène.

Les catalyseurs obtenus contiennent 6,9/p. cent d'iridium et o/p. cent de chlore.

Pour les températures de calcination de 120, 400, 440 et 540°C les tailles obtenues sont 10, 10, 20 et 50 Å. Ces dimensions sont calculées à partir des mesures de chimisorption d'hydrogène et d'oxyde de carbone, sur la base classique d'un modèle cubique pour les cristallites déposés.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — Dans nos conditions expérimentales les performances du catalyseur restent stables. L'expérimentation a été faite dans l'ordre indiqué sur la figure 1, le résultat obtenu pour le point retour 6 montre une activité identique à celle du premier point.

Cette figure fait apparaître que quelle que soit la taille des cristallites l'activité spécifique passe par un maximum pour environ 5 bars d'hydrogène mais que cette activité spécifique dépend fortement de la dimension des cristallites.

Ces résultats mettent nettement en évidence le caractère exigeant de la réaction.

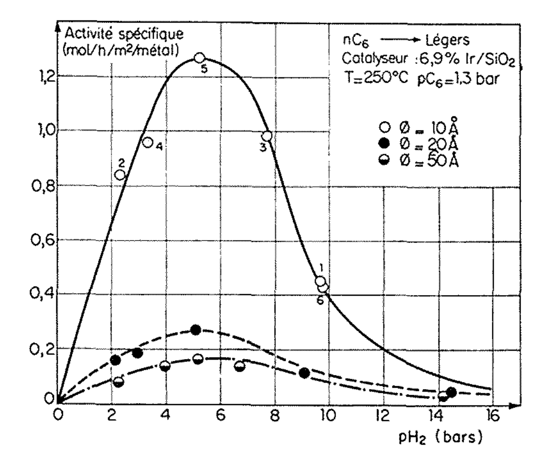


Fig. 1

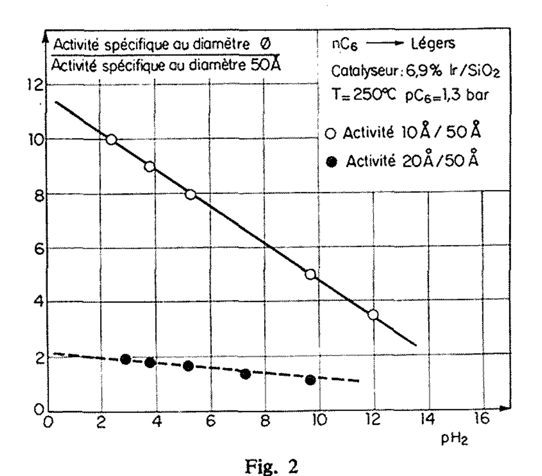


Fig. 2

Leur exploitation dans un système de coordonnées où on porte le rapport entre l'activité spécifique pour le diamètre ∅ et l'activité spécifique pour le diamètre 50, en fonction de la pression d'hydrogène, est présentée sur la figure 2.

On constate que le caractère exigeant diminue lorsque la pression d'hydrogène augmente.

Par ailleurs pour une pression d'hydrogène donnée, la variation de l'activité spécifique se manifeste essentiellement dans le domaine des petits cristallites de 10 à 20 Å ainsi que le traduit nettement la figure 3.

Sur cette même figure est porté le rapport C_1/C_3 molaire, identique à C_5/C_3 car l'hydrogénolyse est peu profonde ([6]), en fonction de la taille des cristallites. Ce rapport caractérise la tendance du catalyseur à favoriser la coupure en bout de chaîne de l'hydrocarbure.

Cette tendance augmente avec le diamètre des cristallites c'est-à-dire avec la diminution de la proportion de sites à faible coordinence (sommets, arêtes). Mais contrairement aux activités, elle varie peu avec la pression d'hydrogène.

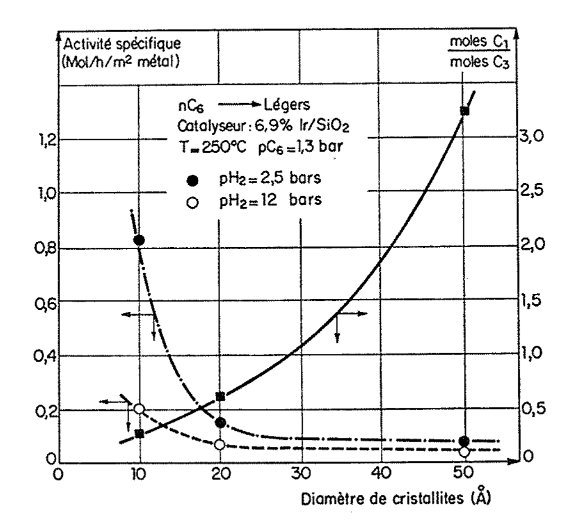


Fig. 3

Interprétation. — Le caractère exigeant se manifeste donc aux faibles pressions d'hydrogène pour lesquelles la fraction de surface couverte par l'hydrocarbure est la plus élevée. Mais surtout, ce domaine est celui qui implique une chimisorption du *n*-hexane avec abstraction du plus grand nombre d'atomes d'hydrogène, ce qui augmente la force ou le nombre des liaisons d'entre l'hydrocarbure et la surface active. On conçoit que l'influence de la variation de structure superficielle des cristallites d'iridium, lorsque leur dimension passe de 10 à 20 Å, se manifeste préférentiellement dans ce domaine.

(*) Séance du 30 juin 1975.

(1) J. P. Boitiaux, G. Martino et R. Montarnal, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 1451.
(2) M. Boudart, A. Aldog, J. E. Benson, N. A. Dougharty et C. G. Markins, *J. Catal.*, 6, 1966, p. 92.
(3) J. L. Carter, J. A. Cusumano, J. H. Sinfelt, *J. Phys. Chem*, 70, (7), 1966, p. 2257.
(4) D. T. C. Yates et J. H. Sinfelt, *J. Catal.*, 8, 1967, p. 348.
(5) J. P. Brunelle, *Thèse* (à paraître).
(6) R. Montarnal et G. Martino, *Séminaire franco soviétique*, Kiev, 1975.

Institut français du Pétrole,
1 et 4, avenue de Bois Préau,
92502 *Rueil-Malmaison.*

CATALYSE. — *Mise en évidence de l'interaction avec le support de l'oxyde* MoO_3 *déposé sur* γ-Al_2O_3. Note (*) de MM. **Cossi Faustin Aissi, Jean Grimblot, Michel Guelton** et **Jean-Pierre Beaufils,** présentée par M. Paul Laffitte.

Les catalyseurs d'hydrodésulfuration de fractions pétrolières [1] sont obtenus par réduction et sulfuration d'oxyde de molybdène déposé sur un support et éventuellement associé à un oxyde d'un autre métal. Les conditions du prétraitement ont une grande influence sur l'activité catalytique [2]. Le but de ce travail est d'étudier la réduction de l'oxyde de molybdène sur support et d'apprécier l'importance de l'interaction entre l'oxyde et le support γ-Al_2O_3.

Partie expérimentale. — Les échantillons sont préparés par imprégnation suivant une procédure déjà décrite [3]. Les teneurs en molybdène, exprimées en pourcentage en poids de molybdène supposé au degré d'oxydation 0, varient entre 0 et 10 %. On mesure, par gravimétrie, la variation m de masse produite par l'exposition à de l'oxygène sous la pression de 500 torrs, à 300°C, d'échantillons préalablement réduits sous hydrogène à la pression d'une atmosphère, pendant 12 h à une température constante T choisie dans l'intervalle de 200 à 900°C. Le choix de cette méthode a été justifié et la mise en œuvre expérimentale décrite dans un travail précédent consacré au fer déposé sur alumine [4]. On considère que la variation de masse m est une mesure de la réduction de l'oxyde sur support, le support n'étant pas réductible.

Résultats. — En dessous de 250°C la réduction est très faible. Au-delà de cette température, la réduction devient mesurable avec une bonne précision. Les quantités d'oxygène fixé, pour une température de réduction donnée, exprimées en nombre d'atome par unité de masse d'échantillon N (0) augmentent proportionnellement à la teneur en molybdène. Nous pouvons donc, dans ce cas, exprimer le taux de réduction de l'oxyde par la pente $p = N(0)/N(Mo)$, où N (Mo) représente le nombre d'atomes de molybdène déposé par unité de masse. La figure 1 représente ce paramètre p en fonction de la température à laquelle s'est effectuée la réduction. Les parties α et γ, de limites asymptotiques respectivement égales à 1 et 2, montrent que deux atomes d'oxygène seulement peuvent être enlevés à chaque atome de molybdène et que cette réduction se fait en deux étapes.

Discussion. — La réduction par l'hydrogène de l'oxyde MoO_3, sans support, conduit vers 400 - 500°C à MoO_2 et au-delà de 600°C au métal [5]. Dans le cas de l'oxyde sur support, nous observons également deux étapes de réduction, mais le produit final correspond au molybdène au degré d'oxydation formel + 2 au lieu de 0. C'est l'interaction du molybdène avec le support qui empêche le degré d'oxydation du molybdène de prendre une valeur inférieure à 2.

La masse fixée par oxydation ne dépend pas de la durée du traitement de réduction pourvu que celle-ci soit d'au moins 12 h. On peut donc penser qu'on a atteint un équilibre correspondant, suivant la température, à l'une des réactions suivantes :

$$MoO_3\,(\text{sur support}) + H_2 \rightleftarrows MoO_2\,(\text{sur support}) + H_2O, \tag{1}$$

$$MoO_2\,(\text{sur support}) + H_2 \rightleftarrows MoO\,(\text{sur support}) + H_2O. \tag{2}$$

Au bout d'un temps très long, la vapeur d'eau devrait être éliminée et l'équilibre totalement déplacé vers la droite. Mais on sait que l'alumine contient de l'eau qui n'est totale-

ment éliminée que vers 1 000°C en donnant la phase α-Al_2O_3. Aux températures inférieures, l'alumine perd très lentement son eau, à une vitesse qui dépend peu de la température, parce que l'élimination de l'eau est limitée par la diffusion dans les pores du solide.

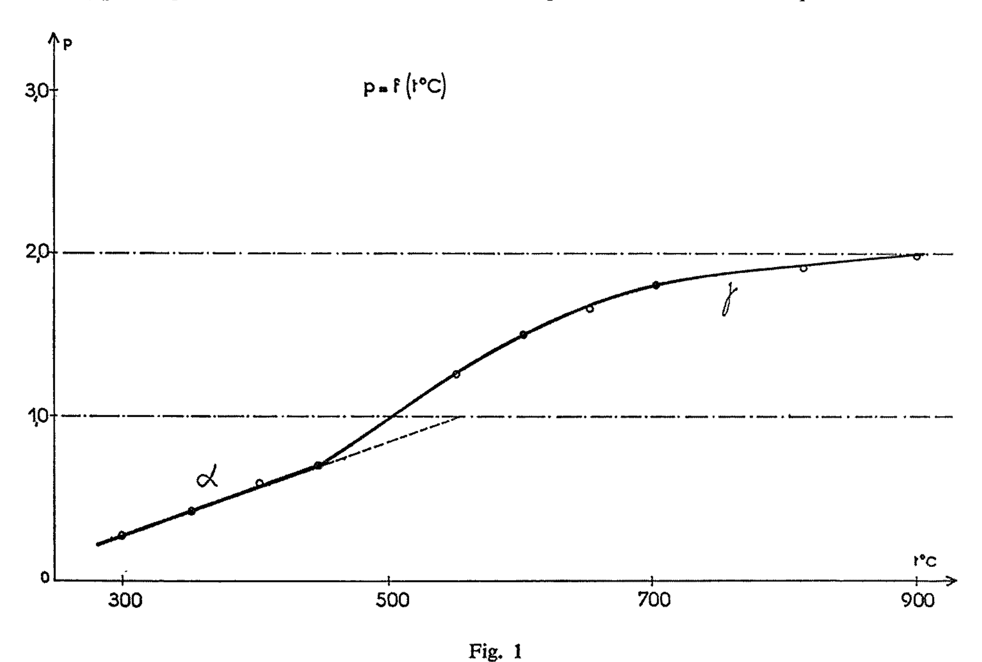


Fig. 1

On peut donc considérer que la pression partielle d'eau conserve une valeur stationnaire p_S H_2O.

Les équilibres (1) et (2) conduisent donc aux relations :

$$\frac{a_2}{a_3} = K_1 \frac{pH_2}{p_S H_2O} = K'_1,$$

$$\frac{a_1}{a_2} = K_2 \frac{pH_2}{p_S H_2O} = K'_2,$$

où a_1, a_2 et a_3 désignent les activités de MoO, MoO_2 et MoO_3 respectivement.
On a vu que le degré de réduction p, à une température donnée, ne dépendait pas de la quantité de molybdène déposée sur la surface. On en déduit que, si on définit la concentration superficielle en molybdène d'un degré d'oxydation donné, par le nombre d'atomes de ce molybdène rapporté à l'unité de surface de support, les rapports de concentration ne dépendent pas de la quantité totale de molybdène déposé. Ceci conduit à considérer que les activités sont proportionnelles aux concentrations ainsi définies. Cette proportionnalité est due à l'excellente dispersion du molybdène que nous avons montrée d'autre part ([6]).

On en déduit :

$$K'_1 = p/(1-p) \text{ entre 300 et 450°C,}$$

$$K'_2 = (p-1)/(2-p) \text{ au-delà de 500°C.}$$

On vérifie sur la figure 2 que Log K'_1 et Log K'_2 varient linéairement en fonction de 1/T, ce qui confirme la validité des hypothèses avancées.

Les pentes des droites de la figure 2 permettent de définir des enthalpies apparentes $\Delta H'_i = R\, d(\text{Log } K'_i)/d(1/T)$ reliées aux enthalpies des réactions (1) et (2) par $\Delta H'_i = \Delta H_i + R\, d \text{ Log}(p_S H_2O)/d(1/T) = \Delta H_i + A$.

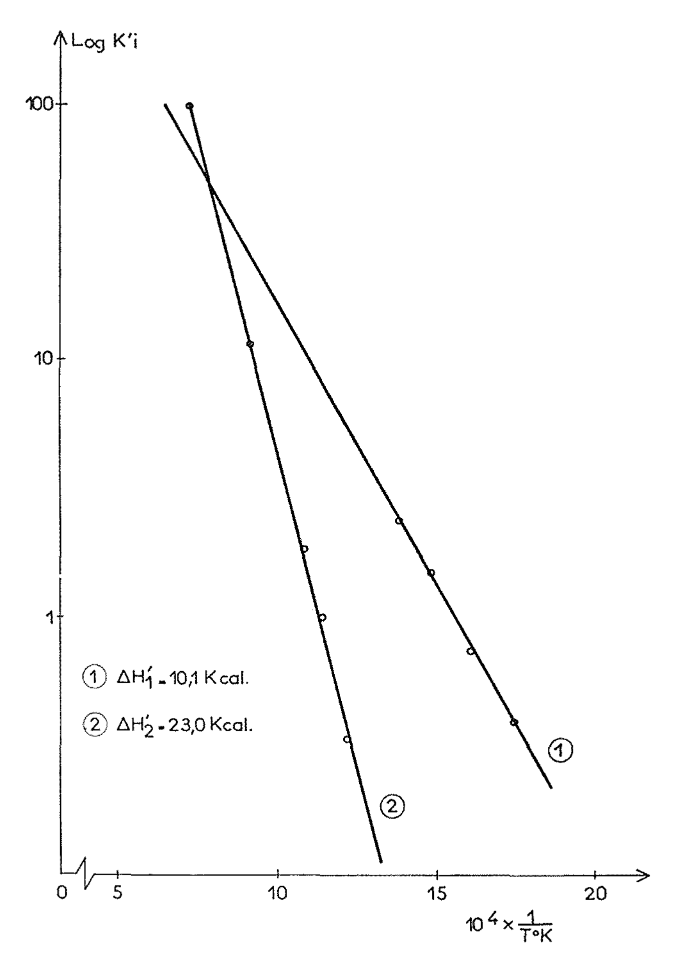


Fig. 2

On obtient respectivement $\Delta H'_1 = + 10{,}1$ kcal/mol et $\Delta H'_2 = + 23{,}0$ kcal/mol. Par rapport à la réduction de MoO_3 en MoO_2 non supporté, dont la variation d'enthalpie est de — 7 kcal/mol, on constate un écart de 17 kcal pour la réaction (1). Cette différence a deux causes : d'une part la variation avec la température de $p_S H_2O$ qui donne la contribution A, d'autre part une interaction entre l'oxyde déposé et le support qui modifie ΔH_i. On a vu que la première contribution doit être faible et les 17 kcal sont imputables essentiellement à l'effet du support. Une telle comparaison pour la réaction (2) n'est pas possible puisque l'oxyde de molybdène MoO sans support n'existe pas.

En conclusion, le molybdène déposé sur alumine est fortement lié au support et ses propriétés en sont modifiées. Massoth (7) suppose que, lors de l'imprégnation du support, se forment des édifices de type Al-O-Mo dans lesquels l'oxygène commun à l'aluminium et au molybdène est très difficile à réduire. Ce fait est important pour l'étude de l'étape de sulfuration.

(*) Séance du 4 août 1975.

(1) S. C. Schuman et H. Shalit, *Cat. Rev.*, 4, 1971, p. 245.

(2) P. C. H. Mitchell, *The Chemistry of Some Hydrodesulfuration Catalysts Containing Molybdenum*, Climax Molybdenum Company, Ltd., London, 1967.

(3) J. Grimblot, J. Pommery et J. P. Beaufils, *J. Less. Common. Metals*, 36, 1974, p. 381.

(4) J. Grimblot, J. Pommery et J. P. Beaufils, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 2904.

(5) J. M. Dunoyer, *Ann. Chim. Phys.*, 6, (12), 1951, p. 192; M. J. Kennedy et S. C. Bevan, *Chemistry and Uses of Molybdenum*, ed., P. C. H. Mitchell, Climax Molybdenum Company, London, 1973, p. 11.

(6) J. Grimblot, J. P. Bonnelle et J. P. Beaufils, soumis au *J. Electron Spectrosc.*

(7) F. E. Massoth, *J. Catal.*, 30, 1973, p. 204.

Laboratoire de Catalyse
et Physicochimie des Surfaces,
Équipe de Recherches associée au C. N. R. S.,
Bât. C 3,
Université des Sciences et Techniques
de Lille I,
B. P. n° 36,
59650 *Villeneuve d'Ascq.*

ÉLECTROCHIMIE. – *Influence des ions* Al^{3+} *sur la corrosion d'un alliage aluminium-silicium-magnésium en solution de silicate sodique.* Note (*) de MM. **Georges Daufin, Jean-Pierre Labbé** et **Jacques Pagetti,** présentée par M. Georges Chaudron.

La diffraction des rayons X et la spectrométrie d'absorption infrarouge ont été appliquées pour suivre l'évolution des produits de corrosion obtenus sur l'alliage. Les résultats indiquent que les conditions les meilleures d'inhibition s'observent lorsque les substances recueillies contiennent à la fois un aluminosilicate et de l'« hydroxyde » d'aluminium.

Il est bien connu que les silicates de sodium sont de bons inhibiteurs de la corrosion de l'aluminium et de ses alliages en solution alcaline [(1), (3)]. Toutefois, des travaux récents (4) ont montré que dans la solution de soude 10^{-1}N à 60°C, l'action inhibitrice du silicate de sodium n'était pas totale dans les premiers instants. Par contre, en présence d'ions Al^{3+} provenant de décapages successifs, l'inhibition devenait de plus en plus rapide.

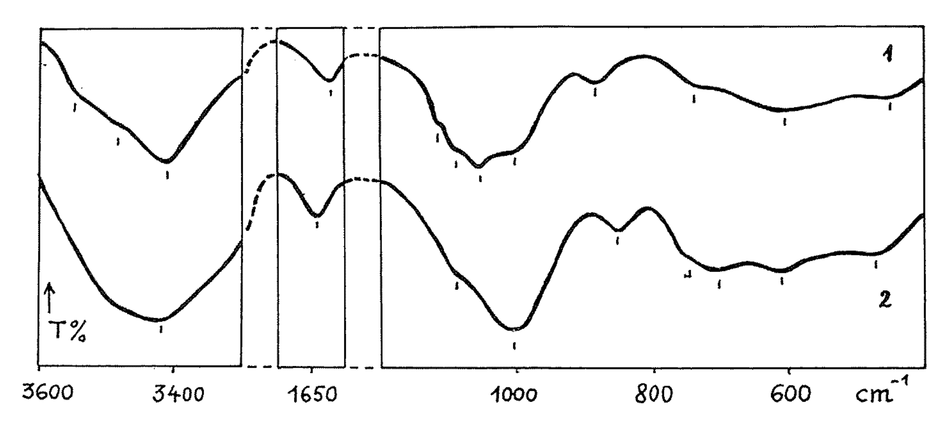


Fig. 1. — Spectres infrarouges des poudres grises
(1) En présence d'ions aluminium.
(2) En l'absence d'ions aluminium.

C'est pourquoi il nous a paru intéressant d'essayer de voir comment la présence d'ions Al^{3+} en solution pouvait modifier la nature des couches formées sur la surface de l'alliage et responsables de son inhibition.

La présente étude a été réalisée avec des éprouvettes de $10 \times 5 \times 0,2$ cm provenant d'un alliage commercial aluminium-silicium 1 %-magnésium 1 % appelé almasilium.

Les produits de corrosion s'obtiennent en immergeant totalement les éprouvettes dans des solutions de soude 10^{-1}N à 60°C, additionnées ou non d'ions Al^{3+} introduits sous forme de sulfate [0,6 g/l de $Al_2(SO_4)_3$]. La quantité de silicate ($3SiO_2$, Na_2O, $3H_2O$) introduite dans les solutions alcalines est toujours de 2,5 g/l, c'est-à-dire inférieure à la teneur nécessaire pour obtenir 100 % d'inhibition, de manière à former une certaine quantité de produits de corrosion.

Après 48 h d'immersion, quelle que soit la solution, l'analyse par diffraction des rayons X montre que la poudre grise recueillie sur la surface de l'alliage est amorphe.

Par contre, les spectres d'absorption infrarouge (*fig.* 1) révèlent que les composés amorphes ne sont pas identiques. En effet, dans les solutions exemptes d'ions Al^{3+}, la bande située à 850 cm^{-1} et qui dans le cas des phyllosilicates ([5]) est attribuée aux vibrations Al—O—Si se trouve déplacée, après addition de sulfate d'aluminium, à 880 cm^{-1}. Pour cette dernière solution, la résolution de la bande des silicates dans la région de 1 000 cm^{-1} et de la bande de vibration de valence ν_{OH} autour de 3 400 cm^{-1} est meilleure.

Les diagrammes de rayons X, après calcination des poudres amorphes entre 800 et 1 000°C dans un creuset de platine, mettent en évidence un mélange de néphéline ($NaAlSiO_4$) et d'alumine (Al_2O_3 δ). La présence de silicates est confirmée sur le spectre infrarouge par l'existence de la bande à 1 000 cm^{-1}.

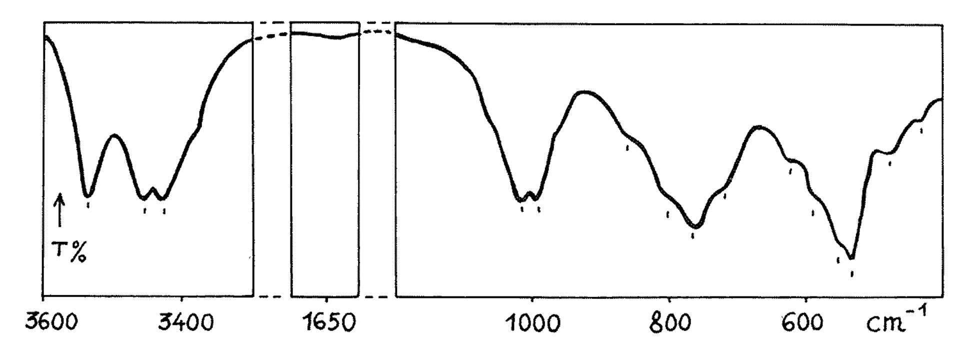


Fig. 2. — Spectre infrarouge des flocons blancs.

Ces résultats indiquent que les couches amorphes contenaient un net excès d'aluminium par rapport à la composition d'un simple aluminosilicate. On peut donc raisonnablement penser que l'aluminium contenu dans les couches amorphes d'aluminosilicate contribue à renforcer leur caractère inhibiteur.

Afin de mettre en évidence l'évolution du rapport Al/Si dans les produits de corrosion, des essais de plus longue durée ont été effectués.

Dans les solutions additionnées d'ions Al^{3+}, après quatre jours, des flocons blancs de bayérite ($Al(OH)_3$ β) apparaissent sur la couche grise. Ils sont cristallisés et aisément identifiables par la diffraction des rayons X et par spectrométrie infrarouge (*fig.* 2).

Après leur calcination, le diagramme de rayons X révèle les seules raies de l'alumine et le spectre infrarouge montre la disparition de la bande de 1 000 cm^{-1} liée à l'eau dans la bayérite (*fig.* 2) ce qui confirme l'absence de silicates dans les flocons blancs.

Après le même laps de temps, on n'a pas observé de bayérite dans les couches recueillies sur l'échantillon plongé dans la solution de silicate sodique.

Les essais de longue durée confirment la présence d'un excès d'aluminium dans les couches amorphes; il se trouve vraisemblablement sous forme d'« hydroxyde » exempt de silicate.

On conçoit que l'addition d'ions Al^{3+} favorise, par un double effet d'acidité et d'excès de réactif, la formation rapide d' « hydroxyde » d'aluminium dans les couches amorphes d'aluminosilicate et renforce ainsi l'inhibition de la corrosion de l'almasilium dans les solutions alcalines contenant des silicates.

(*) Séance du 23 juin 1975.

(¹) G. Wildbrett, K. Von Grubdherr et F. Kiermeier, *Werkstoffe Korrosion*, 18, 1967, p. 217.
(²) G. G. Elredge, et R. B. Mears, *Ind. Eng. Chem.*, 37, 1945, p. 736.
(³) E. W. Skerry, *Brit. Corr. J.* ,1, 1966, p. 303.
(⁴) J. Ouvrier-Buffet et J. Pagetti, *Mét. Corr. Ind.* (sous presse).
(⁵) V. Stubičan et R. Roy, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 44, n° 12, 1961, p. 625.

G. D. :
Laboratoire de Recherches de Technologie laitière de Rennes, 65, rue de Saint-Brieuc, 35000 Rennes;

J.-P. L. et J. P. :
Laboratoire de Génie Chimique et de Corrosion, L. A. 216 du C. N. R. S., E. N. S. C. P., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75231 Paris Cedex 05.

ÉLECTROCHIMIE. — *Influence de la vitesse de balayage en potentiel sur la résistance de polarisation d'alliages à base de nickel en milieux acides minéraux.* Note (*) de Mme **Françoise Bourelier** et M. **Vu Quang Kinh**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous analysons l'influence de la vitesse de variation du potentiel v sur les valeurs de la résistance de polarisation R_p d'alliages à base de nickel, en milieux acides chlorhydrique, sulfurique et nitrique. Pour les matériaux corrodables, R_p est pratiquement indépendant de v. Par contre, pour les alliages très résistants à la corrosion, il se produit généralement une forte augmentation de la résistance de polarisation quand la vitesse de balayage en potentiel diminue.

La détermination de la résistance de polarisation constitue une méthode relativement pratique pour les études comparatives de corrosion des matériaux métalliques. Pour définir les conditions expérimentales de bonne reproductibilité des résultats, nous avons été amenés à analyser systématiquement, dans le cas d'alliages à base de nickel, l'influence des facteurs particulièrement critiques sur la valeur de la résistance de polarisation R_p, entre autres la vitesse de balayage en potentiel v. En effet des travaux antérieurs ont montré que, pour de nombreux métaux et alliages [(1)-(3)], cette variable opératoire v était susceptible de modifier sensiblement certaines caractéristiques électrochimiques : courant critique de passivation, courant de passivation, capacité des films d'adsorption ou de passivation.

La technique potentiocinétique, utilisée au cours de cette étude, consiste à polariser l'échantillon dans un domaine de potentiels voisin du potentiel de corrosion E_{cor}; R_p est alors représenté par la pente de la courbe surtension ε en fonction de i et est inversement proportionnelle à la densité du courant de corrosion i_{cor} :

$$R_p = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2{,}3\,(\beta_a + \beta_c)\, i_{cor}} \quad (^4),$$

β_a et β_c étant les pentes de Tafel relatives aux processus de réactions anodique et cathodique.

Pour tenir compte de l'influence de la vitesse de mesure sur les valeurs de R_p, il est nécessaire d'assimiler l'interface métal-électrolyte, comportant éventuellement une couche protectrice, à un circuit électrique composé d'une résistance R et d'une capacité C en parallèle [(5), (6)]. Pour une faible polarisation à partir de E_{cor}, on obtient l'expression :

$$R_p = R\,(1 - e^{-t/RC}), \qquad (1)$$

où R est la résistance faradique, C la capacité de la double couche et du film protecteur.

Dans les mesures intentiostatiques, t est la durée d'application du courant. Dans la technique potentiocinétique où l'équilibre électrochimique dépend de la vitesse v de balayage en potentiel, on peut exprimer la variation de R_p en fonction de v à l'aide d'une équation analogue à (1) dans laquelle, en première approximation, t est remplacé par k/v.

Dans nos expériences, les échantillons d'alliages de 1 à 2 cm² de surface, dont la composition a été donnée antérieurement (7), sont enrobés dans une résine acrylique chimiquement inerte en milieu acide, puis polis mécaniquement au papier abrasif « 600 ». Les comparti-

ments anodique et cathodique de la cellule électrochimique sont séparés par une paroi en verre fritté. Les solutions corrosives sont maintenues à 30°C, agitées modérément à l'aide d'un dispositif magnétique et aérées par barbottage d'air ou désaérées sous argon U. Nous avons enregistré les courants correspondant à une variation continue cyclique de la surtension qui passe progressivement par les valeurs $0, +5$ mV, $0, -5$ mV, 0. Les résistances de polarisation sont déterminées en mesurant les pentes d'ε/di au potentiel de dissolution, dans la partie de la courbe décrite dans le sens anodique-cathodique. On opère avec différentes vitesses de balayage $d\varepsilon/dt$ fixées entre 65 et 6 500 mV/h.

Les courbes présentées indiquent que les matériaux très corrodables (R_p inférieur à 3 000 Ω-cm²) ont une résistance de polarisation pratiquement constante et indépendante

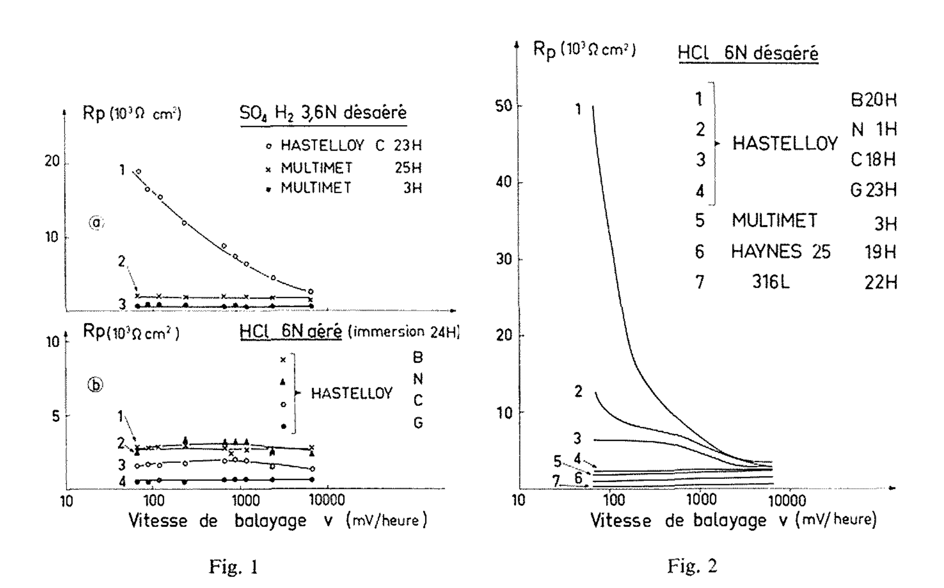


Fig. 1

Fig. 2

de la vitesse v de variation du potentiel à la précision des mesures près (± 10 %). Citons comme exemples : le Multimet exposé 3 et 25 h dans l'acide sulfurique 3,6 N désaéré (courbes n°s 3 et 2, *fig.* 1 *a*), les Hastelloy B, N, G dans HCl 6N aéré (n°s 1, 2, 4, *fig.* 1 *b*), l'Hastelloy G et la nuance Haynes 25 en milieu HCl 6N désaéré (n°s 4 et 6, *fig.* 2), l'Hastelloy N plongé 20 h dans H_2SO_4 3,6 N aéré (n° 5, *fig.* 3), enfin l'Hastelloy C immergé 1 h seulement dans $NHO_3$7N aéré (n° 8, *fig.* 4). Bien que les courbes de variation $R_p = f(v)$ du Multimet dans HCl 6N désaéré (n° 5, *fig.* 2), de l'Hastelloy C dans HCl 6N aéré (n° 3, *fig.* 1 *b* de l'Hastelloy B dans H_2SO_4 3,6 N aéré (n° 4, *fig.* 3), ne soient pas rigoureusement linéaires, on peut néanmoins considérer que la résistance de polarisation de ces alliages est approximativement indépendante de la vitesse de balayage en potentiel. Par contre, on enregistre des écarts très importants par rapport à la valeur moyenne de R_p pour l'acier 316 L après un séjour soit de 22 h dans HCl 6N désaéré, R_p varie avec v entre les valeurs 290 et 530 Ω-cm² (n° 7, *fig.* 2), soit de 25 h dans H_2SO_4 3,6N aéré, les valeurs extrêmes de R_p sont alors 300 et 900 Ω-cm² (n° 6, *fig.* 3). Ce comportement laisserait supposer que les produits de corroion plus ou moins mal éliminés à la surface des échantillons pourraient modifier les caractéristiques de la couche de diffusion.

Au contraire, pour les alliages peu corrodables, plus ils sont résistants à la corrosion dans le milieu considéré, plus leur résistance de polarisation augmente quand la vitesse de balayage en potentiel diminue. C'est le cas des Hastelloy B et N en milieu HCl 6N désaéré (n°s 1 et 2, *fig.* 2) ou de l'Hastelloy C dans H_2SO_4 3,6N désaéré (n° 1, *fig.* 1 *a*). De même les valeurs R_p des Hastelloy G, C et du Multimet exposés une vingtaine d'heures dans H_2SO_4 3,6N aéré sont respectivement 35,21 et 18 fois environ plus élevées quand v passe de 6 500 à 65 mV/h (n°s 1, 2, 3, *fig.* 3). On enregistre également des variations sensibles, quoique

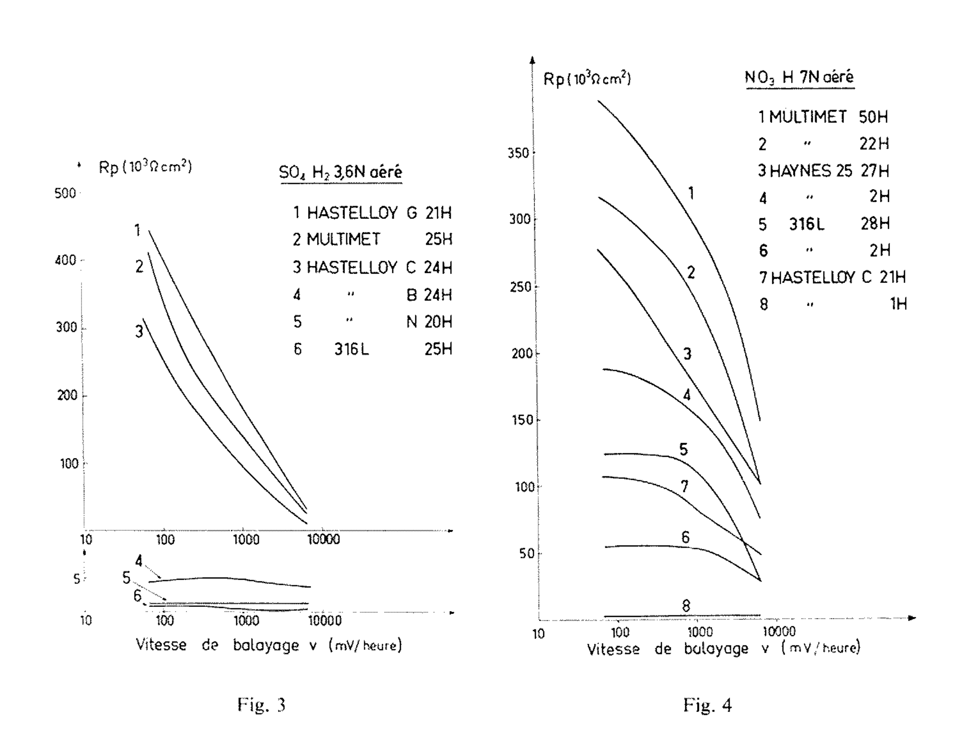


Fig. 3

Fig. 4

moins importantes aux faibles vitesses, pour les nuances Haynes 25 et 316 L en solution nitrique 7N aéré (n°s 3, 4, 5, 6, *fig.* 4). Dans ce milieu corrosif, ces alliages deviennent de plus en plus résistants en fonction de leur temps d'exposition, comme l'indiquent les courbes tracées respectivement pour 2 et 28 h. De même, l'Hastelloy C qui se comporte comme un matériau très corrodable pour 1 h seulement d'immersion ($R_p = 2\,200\ \Omega\text{-cm}^2 \pm 10\,\%$; n° 8, *fig.* 4) devient passif et plus résistant quand il a séjourné 21 h dans HNO_3 7N aéré (n°7, *fig.* 4) : R_p varie alors entre 50 000 et 110 000 $\Omega\text{-cm}^2$ selon la vitesse de balayage. Enfin, le Multimet est très peu corrodable, surtout aux faibles vitesses et pour de longues durées d'immersion (n°s 1 et 2, *fig.* 4).

Ces résultats expérimentaux peuvent s'interpréter comme suit : pour les alliages très corrodables, R et C sont suffisamment faibles pour que le terme exponentiel de l'expresson (1) puisse être négligé : R_p est ainsi pratiquement indépendant de la vitesse v. Au contraire, pour les matériaux très résistants à la corrosion, il faut tenir compte de la variation de l'exponentielle et R_p diminue lorsque v augmente.

En conclusion, il est très important, pour obtenir des essais comparatifs reproductibles, de fixer la vitesse de balayage en potentiel à une valeur déterminée, convenablement choisie. Nous verrons ultérieurement la nécessité de préciser également la durée d'immersion, le mode de polissage et la vitesse d'agitation de l'électrolyte.

(*) Séance du 30 juin 1975.

([1]) H. G. Feller, H. J. Rätzer-Scheibe et W. Wendt, *Electrochim. Acta*, 17, 1972, p. 187.

([2]) N. D. Greene et R. B. Leonard, *Electrochim. Acta*, 9, 1964, p. 45.

([3]) P. Boy, L. Aries et H. Triche, *Mém. Sci. Rev. Mét.*, 67, n° 11, 1970, p. 717.

([4]) (*a*) M. Stern, *Corrosion*, 14, 1958, p. 440; (*b*) M. Stern et E. D. Weisert, *Proc. Amer. Soc. Testing Materials*, 59, 1959, p. 1280; (*c*) M. Stern et A. L. Geary, *J. Electrochem. Soc.*, 104, 1957, p. 56.

([5]) D. A. Jones et N. D. Greene, *Corrosion*, 22, n° 7 1966, p. 198.

([6]) M. Prazak, *Werkst. Korros.*, 25, 2, 1974, p. 104.

([7]) Vu Quang Kinh, F. Bourelier, E. Chassaing et J. Montuelle, *Mém. Sci. Rev. Mét.*, 70, n° 5, 1973, p. 417.

Centre d'Études de Chimie métallurgique du C. N.R. S.,
15, *rue Georges-Urbain*,
94400 *Vitry-sur-Seine*.

SPECTROCHIMIE. — *Étude par spectrométrie de vibration des ponts Phosphore-Oxygène-Phosphore et Phosphore-Oxygène-Bore.* Note (*) de MM. **Edmond Payen, Jacques Ogil** et **Michel Migeon**, présentée par M. Jean Lecomte.

L'étude des spectres infrarouge et Raman de séries de composés contenant les ponts POP ou POB permet une caractérisation de ceux-ci par leurs trois modes de vibration. Les composés étudiés sont :

— des halogénures de pyrophosphoryle et pyrothiophosphoryle ($P_2O_3Cl_4$, $P_2O_3F_4$, $P_2O_3F_2Cl_2$, $P_2OS_2Cl_4$, $P_2O_2SCl_4$);

— des complexes d'addition POX_3, BX_3 (Cl_3POBCl_3, F_3POBCl_3, F_3POBF_3, Cl_3POBF_3).

PRÉPARATION. — Parmi les composés étudiés, certains sont préparés selon des méthodes préconisées par la littérature, d'autres tels que F_3POBCl_3, F_3POBF_3 par des méthodes mises au point au laboratoire. Nous avons rassemblé dans le tableau I les méthodes de synthèse utilisées.

TABLEAU I

		Réf.
$P_2O_3F_4$	Fourni par firme Ozark, U. S. A., et purifié	(1)
$P_2O_3Cl_4$	Action de (PCl_3, Cl_2) sur P_4O_{10} dans CCl_4	[(2), (3)]
$P_2OS_2Cl_4$ $P_2O_2SCl_4$	Action de $PSCl_3$ sur P_4O_{10} en tube scellé Durant 48 h à 270°C)	[(4), (5)]
Cl_3POBCl_3	Action de BCl_3 sur $POCl_3$ à 20°C	(6)
F_3POBCl_3 F_3POBF_3	Action de POF_3 sur BCl_3 à — 50°C Action de POF_3 sur BF_3 à — 105°C	(7)
Cl_3POBF_3	Action de $POCl_3$ sur BF_3 à — 105°C	(8)

Les halogénures de pyrophosphoryle et pyrothiophosphoryle sont instables, aussi leur purification se fait par distillation sous vide. Dans le cas des complexes d'addition mixtes X_3POBY_3 ($X \neq Y$), la principale difficulté réside dans l'échange des halogènes qui intervient à l'état fondu. Leur étude spectroscopique n'a donc été possible qu'à l'état solide.

CONDITIONS D'ENREGISTREMENT DES SPECTRES. — Les spectres Raman ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre photoélectrique double monochromateur « Coderg » pour les composés liquides et triple monochromateur pour les échantillons solides. La source utilisée est un laser argon ionisé. Les cellules consistent en des tubes de verre « pyrex » de diamètre intérieur 4 mm.

Pour les spectres infrarouges, nous avons utilisé un spectromètre à réseau « Perkin Elmer » 457; Le liquide étant déposé entre deux faces en chlorure d'argent. Les spectres infrarouges des complexes d'addition n'ont pu être enregistrés.

INTERPRÉTATION. — *Étude du pont POP.* — L'existence du pont POP dans ces molécules peut être mise en évidence par l'étude de leur spectre de vibration. A ce pont, sont associés trois modes normaux de vibration :

ν_1 : élongation en phase ou symétrique des liaisons P—O;

ν_2 : déformation de l'angle POP;

ν_3 : élongation en opposition de phase ou asymétrique des liaisons P—O.

Pour le chlorure de pyrophosphoryle, nous avons effectué un calcul *a priori* des fréquences de vibration d'élongation ν_1 et ν_3 (3). La résolution de l'équation séculaire, en considérant les groupements $POCl_2$ comme ponctuels et en utilisant comme constante de force et distance internucléaire les données de la littérature (9), nous permet d'atteindre une valeur approchée de ν_1 et ν_3 : $\nu_1 = 763\ cm^{-1}$, $\nu_3 = 939\ cm^{-1}$. Ce calcul nous permet d'attribuer pour le chlorure de pyrophosphoryle, la raie Raman polarisée observée à 713 cm^{-1} au mode d'élongation symétrique ν_1 et la bande observée à 975 cm^{-1} en infrarouge au mode d'élongation asymétrique ν_3.

L'étude comparée des spectres des différentes molécules envisagées nous a permis de dresser le tableau II.

TABLEAU II

	$P_2O_3F_4$	$P_2O_2SF_4$ (12)	$P_2OS_2F_4$ (12)	$P_2O_3F_2Cl_2$	$P_2O_3Cl_4$	$P_2O_2SCl_4$	$P_2OS_2Cl_4$
ν_3	1 075	1 075	1 035	1 020	970	955	940
ν_1	835	–	797	746	713	670	640
ν_2	90	–	–	–	98	–	93

Gillespie et Robinson ont étudié les vibrations du pont SiOSi (10) dans un nombre important de molécules. En les assimilant à des ensembles tri-atomiques Z_1OZ_2, ils ont montré que la fréquence de la vibration symétrique variait linéairement en fonction de l'inverse des masses des groupements Z. Cette relation est ici bien vérifiée pour les groupements $POCl_2$, POF_2, $PSCl_2$. Celle-ci est représentée sur la figure.

Ainsi que l'avait déjà montré Herzberg (11), le mode ν_1 correspond essentiellement au mouvement des groupements Z.

Nous pouvons dès lors en déduire que la vibration symétrique d'élongation du pont POP de $P_2OS_2F_4$ s'effectuera à 798 cm^{-1}. Ce mode n'avait pas été attribué par Charlton (12) qui observait cependant en infrarouge une raie à 797 cm^{-1}.

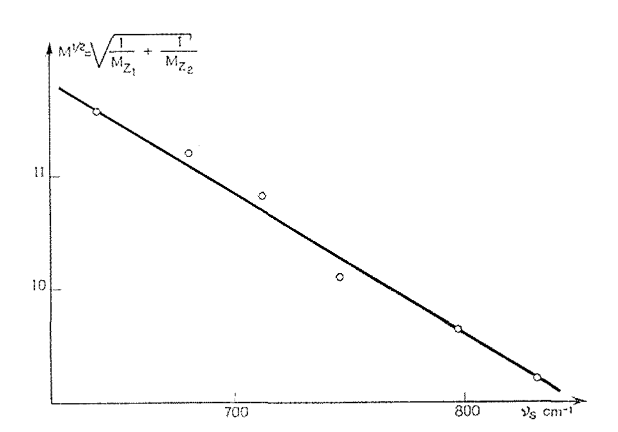
Pour le mode asymétrique, nous n'avons pu établir aucune relation simple liant le nombre d'onde à la masse des groupements Z.

Pour la détermination du mode de déformation angulaire ν_2, par analogie avec les ponts CrOCr et SiOSi, nous pouvons penser qu'il s'agit d'une raie de basse fréquence.

Nous attribuons donc les raies Raman polarisées observées à 98 cm^{-1} pour le chlorure de pyrophosphoryle et 93 cm^{-1} pour le chlorure de pyrothiophosphoryle à ce mode de déformation ν_2. Le spectre Raman du fluorure de pyrophosphoryle présente une raie à 90 cm^{-1}, cependant, sa très faible intensité nous empêchant de mesurer son taux de polarisation, ne nous permet pas de l'attribuer avec certitude à ce mode ν_2.

Les composés $P_2O_3F_2Cl_2$, $P_2O_2SCl_4$ n'ayant pas été obtenus purs, nous ne pouvons nous prononcer sur l'existence et le relevé exact de fréquence de la raie correspondant à ce mode de déformation.

Étude du pont POB. — Nous pourrions, comme pour les ponts symétriques, considérer des mouvements dans lesquels les liaisons P—O et B—O vibrent en phase et en opposition de phase. Toutefois, il est habituel de les décomposer en élongation de la liaison P—O et élongation de la liaison B—O.



Des travaux antérieurs [(13), (14), (15)] sur les composés du type $(RO)_3POBCl_3$ permettent de caractériser le mode d'élongation de la liaison P—O et montrent qu'aux deux modes d'élongation correspondent des raies dans le domaine spectral 1 000-1 200 cm^{-1} pour lesquels nous avons $\bar{\nu}$ B—O < $\bar{\nu}$ P—O.

Pour Cl_3POBCl_3, nous observons à température ordinaire, une bande large que nous résolvons à basse température en deux composantes situées à 1 165 et 1 145 cm^{-1} que nous attribuons respectivement au mode d'élongation de la liaison P—O et au mode d'élongation de la liaison B—O.

Une étude comparée des spectres Raman obtenus pour les différentes molécules nous permet de dresser le tableau III.

TABLEAU III

	Cl_3POBCl_3	Cl_3POBF_3	F_3POBCl_3	F_3POBF_3
ν P—O	1 165	1 155	1 220	1 270
ν B—O	1 145	1 155	1 010	1 050
ν POB	65	70	62	–

Par analogie avec le pont POP, nous attribuons la vibration de déformation de l'angle POB à des raies de basses fréquences que nous observons à 65, 70, 62 cm^{-1} respectivement pour les complexes Cl_3POBCl_3, Cl_3POBF_3, F_3POBCl_3.

CONCLUSION. — Nous pouvons considérer le pont POP et POB de ces différentes molécules comme groupement fonctionnel pour lesquels nous avons trois fréquences caractéristiques ν_1, ν_2, ν_3.

(*) Séance du 2 juin 1975.

(1) E. A. ROBINSON, *Can. J. Chem.*, 40, n° 9, 1962, p. 1725.
(2) CROFT et DOWNIE, *J. Chem. Soc.*, 3, 1960, p. 3673.
(3) E. PAYEN et M. MIGEON, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 687.
(4) GROENWEGHE, PAYNE et VAN WAZER, *J. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 5305.
(5) E. RÖTHER, *Chem.*, B, 93, 1960, p. 2217.
(6) A. B. BURG et M. K. ROSS, *J. A. C. S.*, 65, 1943, p. 1637.
(7) J. OGIL, *Thèse*, Lille, 1975.
(8) T. C. WADDINGTON et F. KLANBERG, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 2339.
(9) Table of Interatomique distance, *J. Chem. Soc.*, 1968; T. KING et A. NYQUIST, *Spectrochim. Acta*, 26 A, 1970, p. 1481.
(10) R. J. GILLESPIE et E. A. ROBINSON, *Can. J. Chem.*, 42, 1964, p. 2496.
(11) G. HERZBERG, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, II, D. Van Nostrand.
(12) T. C. CHARLTON et CAVELL, *Inorg. Chem.*, 9, n° 2, 1970, p. 379.
(13) M. J. FRAZER, W. GERRARD et J. K. PATEL, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 726.
(14) T. C. WADDINGTON et F. KLANBERG, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 2339.
(15) M. E. PEACH et T. C. WADDINGTON, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 3450.

Université des Sciences et Techniques de Lille,
Centre de Spectrochimie,
Laboratoire de Spectrochimie structurale,
C. 8,
B. P. n° 36,
59650 *Villeneuve d'Ascq.*

SPECTROCHIMIE. — *Sur les spectres Raman des azides aromatiques.* Note (*) de MM. **Robert Gaufrès** et **Anwar El Shahawy,** transmise par M. Adolphe Pacault.

Les spectres Raman de l'azido-benzène, des para, méta et ortho-méthyl-azido-benzènes en phase liquide ont été enregistrés. Les auteurs proposent une attribution pour toutes les fréquences observées dans le spectre de l'azido-benzène. Ils comparent aussi les fréquences du groupement azide dans les quatre composés et montrent que les résultats expérimentaux ne s'interprètent aisément que dans l'hypothèse d'une structure coplanaire où l'angle $\widehat{C-N=N}$ est inférieur à 180°. Cette hypothèse serait étayée par l'existence de deux conformères dans le méta-méthyl-azido-benzène.

Les spectres de vibration des azides aromatiques semblent avoir été peu étudiés jusqu'à ce jour. L'attention des chercheurs qui ont mesuré leur spectre infrarouge s'est particulièrement portée sur les fréquences d'élongation du groupement azide, soit dans le but d'établir un critère d'identification de la fonction [([1]), ([2])], soit pour étudier les variations d'intensité des bandes correspondantes en fonction de la nature des autres substituants du cycle benzénique [([1]), ([3]), ([4])]. Il ne semble pas qu'une attribution complète ait été proposée pour le spectre infrarouge de l'azido-benzène ou de ses dérivés. Nous n'avons trouvé dans la littérature la description d'aucun spectre Raman de ces composés, et cela peut s'expliquer par le fait qu'ils sont réputés se décomposer à la lumière. En effet, exposés aux radiations du laser à argon ionisé à 488,0 et 514,5 nm, ils se décomposent rapidement. En revanche, ils ne subissent aucune décomposition décelable lorsqu'ils sont soumis à la radiation à 632,8 nm du laser à hélium-néon; en effet, les spectres d'absorption dans l'ultraviolet d'un échantillon, enregistrés avant et après son irradiation par cette lumière,

TABLEAU I

Spectre Raman de l'azido-benzène

$\Delta\tilde{\nu}$ (cm⁻¹)	Intensité	ρ_p	Attribution	$\Delta\tilde{\nu}$ (cm⁻¹)	Intensité	ρ_p	Attribution
155..	TF	0,54	δ (CNN)	1 069..	f	0,18	18 *b*
245..	m	0,81	γ (C—X) 10 *b*	1 134..	m	0,12	ν (C—X) 13
384..	m	0,34	δ (C—X) 9 *b*	1 160..	m	0,81	15
414..	tf	*dp ?*	16 *a*	1 179..	m	0,34	9 *a*
469..	f	0,11	6 *a*	1 286..	m (ép.)	0,25	3
496..	f	*dp ?*	6 *a*	1 298..	TF	0,21	ν (N=N=N) « sym »
535..	tf	*dp ?*	γ (—N=N=N)	1 343..	f	0,29	14
622..	m	0,75	6 *b*	1 371..	tf	*p ?*	2 ν_4 ?
674..	m	0,18	δ (—N=N=N)	1 457..	tf	*p ?*	19 *b*
686..	tf	*dp ?*	4	1 495..	f	0,32	19 *a*
760..	f	0,79	11	1 588..	m	0,75	8 *b*
814..	m	0,28	1	1 598..	F	0,61	8 *a*
826..	f (ép.)	*dp ?*	10 *a*	2 093..	tf	*p ?*	ν (—N=N=N) « asym »
990..	f (ép.)	*dp ?*	5	2 132..	–	–	et R. F.
1 006..	TF	0,05	12	3 040..	tf	*dp ?*	ν (C—H)
1 029..	m	0,09	18 *a*	3 074..	m	0,40	

Les intensités, grossièrement estimées, sont notées TF : très forte, F : forte, m : moyenne, f : faible, tf : très faible. Les fréquences sont mesurées à ± 2 cm⁻¹ près.

sont identiques. Ceci nous a permis d'étudier le spectre Raman de quelques composés de cette série à l'état liquide. Cette possibilité ouvre donc la voie à une étude vibrationnelle plus approfondie de ces composés.

Dans le tableau I, nous donnons la description du spectre Raman de l'azido-benzène, avec une proposition d'attribution. Pour les fréquences du cycle benzénique, nous avons suivi la nomenclature et les conclusions de Varsanyi [5].

TABLEAU II

Fréquences du groupement azide

	Azido-benzène		*p*-méthyl Azido-benzène		*m*-méthyl Azido-benzène		*o*-méthyl Azido-benzène	
	$\Delta\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	ρ_p	$\Delta\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	ρ_p	$\Delta\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	ρ_p	$\Delta\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	ρ_p
ν (−N=N=N) « asym ».....	{ 2 093 2 132	*p* *p*	2 057 2 110	*p* *p*	2 069 2 112	*p* *p*	2 064 2 110	*p* *p*
ν (−N=N=N) « sym »......	1 298	0,21	1 300	0,21	1 298	0,19	1 293	0,20
ν (C−N).......	1 134	0,12	1 131	0,08	1 124	0,39	1 100	0,44
δ (−N=N=N).	674	0,18	636	0,50*	669	0,21	655	0,19
δ (C−X).......	384	0,34	404	0,18	426	0,29	426	0,27
δ (C−N=N)....	155	0,54	143	0,58	138	0,58	148	0,56
γ (−N=N=N).	535	*dp*	535	*dp*	538	*dp*	540	*dp*
γ (C−X).......	245	0,81	340	0,90	245	0,91	274	0,74

(*) La mesure est entâchée d'une forte erreur par suite d'un recouvrement de bandes.

Nous avons considéré tout particulièrement les fréquences du radical azide, ainsi que les fréquences ν (C—X), δ (C—X) et γ (C—X). Pour cela, nous avons aussi étudié les spectres Raman des trois méthyl-azido-benzènes, et, dans le tableau II, nous avons rassemblé les fréquences correspondant aux quatre composés. On peut remarquer que certaines fréquences sont très peu sensibles à la substitution par un groupement méthyle en quelque position que ce soit; ce sont la ν (—N=N=N) « symétrique » et la γ (—N=N=N) qui sont d'autre part voisines de celles qui ont été trouvées dans l'azido-méthane [6]. Les vibrations de déformation dans le plan ne paraissent que faiblement couplées avec celles du cycle benzénique ou avec les vibrations correspondantes du groupement méthyle. La vibration la plus couplée apparaît être celle du mouvement de déformation hors du plan γ (C—X). On observe d'ailleurs corrélativement de fortes variations de la fréquence γ ($C-CH_3$).

Les valeurs du facteur de dépolarisation des bandes correspondant aux mouvements de déformation du groupement azide montrent clairement que l'angle $\widehat{C-N=N}$ est inférieur à 180°. En effet, la bande à 674 cm^{-1} dans le spectre de l'azido-benzène est indiscutablement polarisée. L'état de polarisation de la bande à 155 cm^{-1}, du fait de la proximité de la raie excitatrice, est déterminé avec moins de certitude, bien qu'on puisse raisonnablement avancer que, pour cette bande, $\rho_p < 0,75$. A l'état cristallisé, il avait été montré [7] que, dans les azides aromatiques, le groupement —N=N=N est situé dans le même plan que le noyau benzénique. La question de la valeur de l'angle $\widehat{C-N=N}$ avait

été discutée [3], mais aucun argument expérimental décisif ne semble avoir été avancé jusqu'à ce jour en faveur d'une structure non linéaire. Le fait que les bandes correspondant aux mouvements δ (—N=N=N) et δ (C—X) soient assez fortement polarisées montre que l'angle C—N=N s'écarte notablement de 180°.

Dans le spectre de basses fréquences du méta-méthyl-azido-benzène, nous avons observé deux bandes, à 283 et à 302 cm^{-1} qui nous paraissent devoir être attribuées au mouvement δ ($C-CH_3$), plus ou moins couplé avec le mouvement δ (C—X). Nous interprétons ceci par l'existence de deux conformères, un *cis* et un *trans*, ce qui serait en accord avec la structure angulaire.

(*) Séance du 28 juillet 1975.

(1) Y. N. Sheinker L. B. Senyavina et V. N. Sheltova *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.*, 160, 1965 p. 1139.
(2) E. Lieber, *Anal. Chem.*, 29, 1957 p. 916.
(3) A. R. Katritzky, H. J. Keogh, S. Ohlenrott et R. D. Topsom, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 6855.
(4) S. Stankovsky et S. Kovac, *Chem. Zvesti*, 28, 1974, p. 243.
(5) G. Varsanyi, *Vibrational Spectra of Benzene Derivatives*, Acad. Press, New York 1969.
(6) W. T. Thompson et W. H. Fletcher, *Spectrochim. Acta*, 22, 1966, p. 1907.
(7) A. Mugnoli et C. Mariani, *Gazz. Chim. Ital.*, 94, 1964, p. 665.

Laboratoire de Spectroscopie moléculaire
U. S. T. L.,
place Eugène-Bataillon,
34060 *Montpellier Cedex*.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur la croissance de trichites au cours de l'oxydation du titane et de l'alliage* TA6V4 *par la vapeur d'eau à haute température.* Note (*) de M. **Christian Coddet**, Mlle **Françoise Motte** et M. **Pierre Sarrazin**, présentée par M. Georges Chaudron.

Lors de l'oxydation du titane et de l'alliage de titane TA6V4 par la vapeur d'eau à haute température (650-950°C) nous avons observé par microscopie électronique à balayage la formation de trichites de rutile à la surface des échantillons. La morphologie de ces trichites dépend essentiellement de la température et de la nature de l'échantillon (métal pur ou alliage).

L'oxydation du titane et des alliages à base de titane par la vapeur d'eau ne semble pas avoir fait à ce jour l'objet d'études approfondies exception faite des travaux succints de Lutschkin et Iljin (1) et de Löhberg et Schleicher (2).

Les travaux exposés ici portent essentiellement sur l'oxydation du titane et de l'alliage TA6V4 à des températures comprises entre 650 et 950°C et pour des pressions de vapeur d'eau comprises entre 0,5 et 18 Torr.

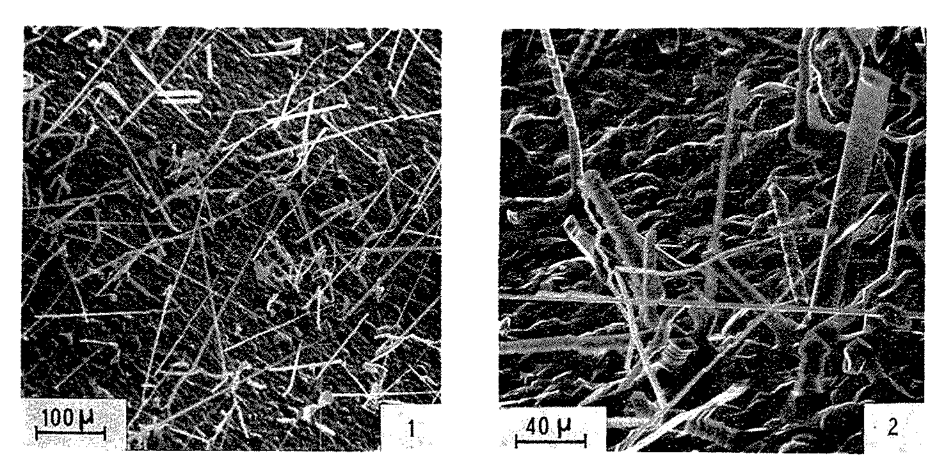


Fig. 1. — Échantillon de titane oxydé à 700°C pendant 100 h, $P_{H_2O} = 0,747$ Torr.
Fig. 2. — Échantillon de titane oxydé à 750°C pendant 100 h, $P_{H_2O} = 1,632$ Torr.

Les échantillons utilisés sont constitués de petites plaquettes de surface voisine de 5 cm^2. Ces échantillons sont polis sur un papier au carbure de silicium jusqu'à une granulométrie 600 puis dégraissés à l'acétone avant d'être introduits dans l'enceinte réactionnelle. La pression de vapeur d'eau dans cette enceinte est fixée par une paroi froide thermostatée.

Quelle que soit la nature de l'échantillon oxydé (titane ou alliage), deux sous-couches distinctes de rutile ont pu être mises en évidence (3); une sous-couche externe d'aspect basaltique et une sous-couche interne microcristalline.

Si notre étude confirme donc les premiers résultats enregistrés concernant la structure rutile de l'oxyde [(1), (2)], elle nous a permis en outre de mettre en évidence par observa-

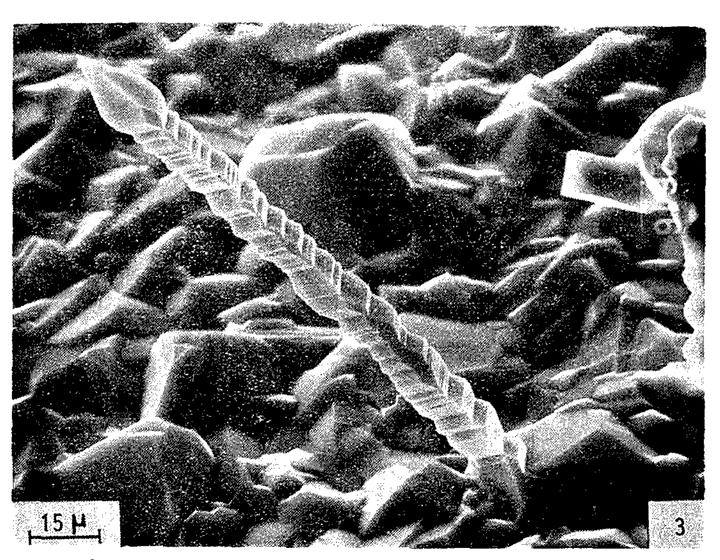


Fig. 3. — Échantillon de titane oxydé à 800°C pendant 100 h; P_{H_2O} = 1,632 Torr.

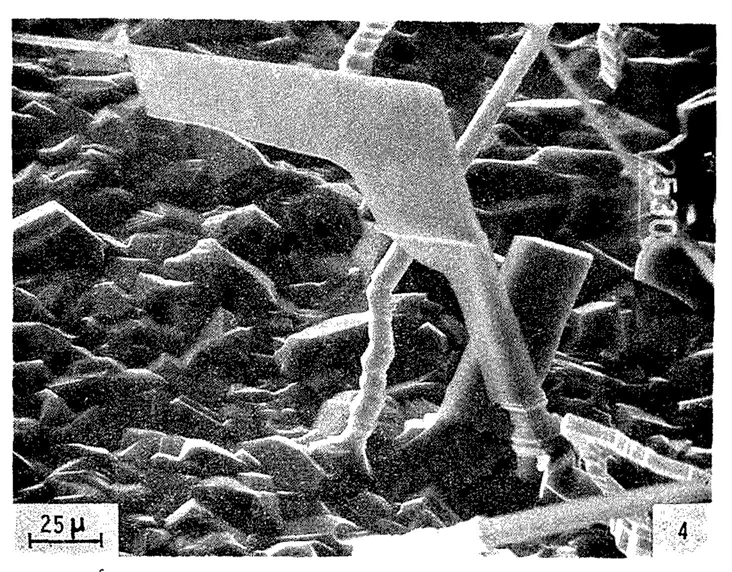


Fig. 4. — Échantillon de titane oxydé à 750°C pendant 100 h; P_{H_2O} = 1,632 Torr.

tion au microscope électronique à balayage la formation de trichites à la surface des échantillons oxydés. La structure de ces trichites déterminée par analyse aux rayons X est du type rutile; leur morphologie dépend essentiellement de la température; elle ne semble pas affectée de façon importante par la pression de vapeur d'eau. Leur aspect général est également très différent selon qu'elles croissent sur le titane pur ou sur l'alliage TA6V4.

Sur le titane pur, et jusqu'à 700°C, la surface est couverte de nombreux poils très fins (*fig.* 1). Lorsque la température s'élève, le nombre de trichites diminue; il devient nul au

dessus de 850°C. Parallèlement, le diamètre moyen de ces trichites s'accroit. Leurs formes sont très variées ainsi que leurs dimensions (*fig.* 2 à 6). On peut relever des longueurs de plus d'un millimètre pour des poils fins et des diamètres moyens supérieurs à 50 µm pour d'autres.

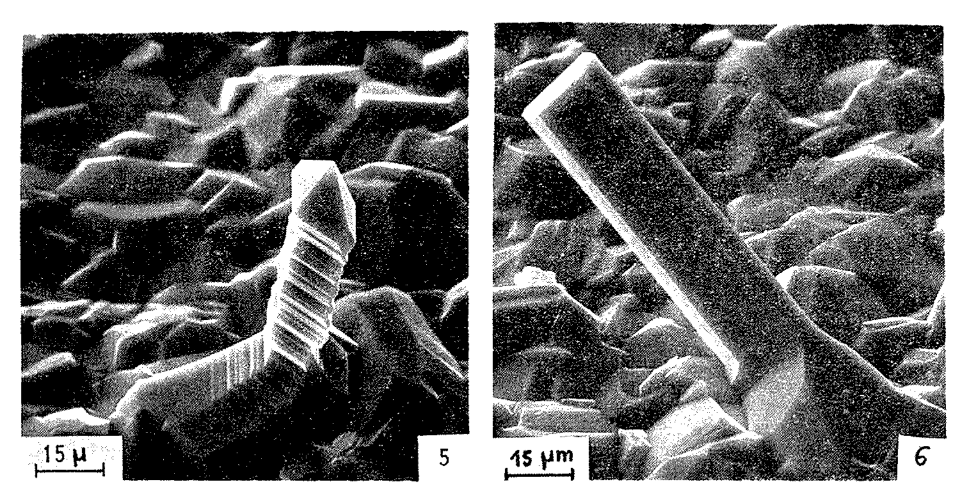


Fig. 5. — Échantillon de titane oxydé à 800°C pendant 100 h; P_{H_2O} = 1,632 Torr.

Fig. 6. — Échantillon de titane oxydé à 800°C pendant 100 h; P_{H_2O} = 1,632 Torr.

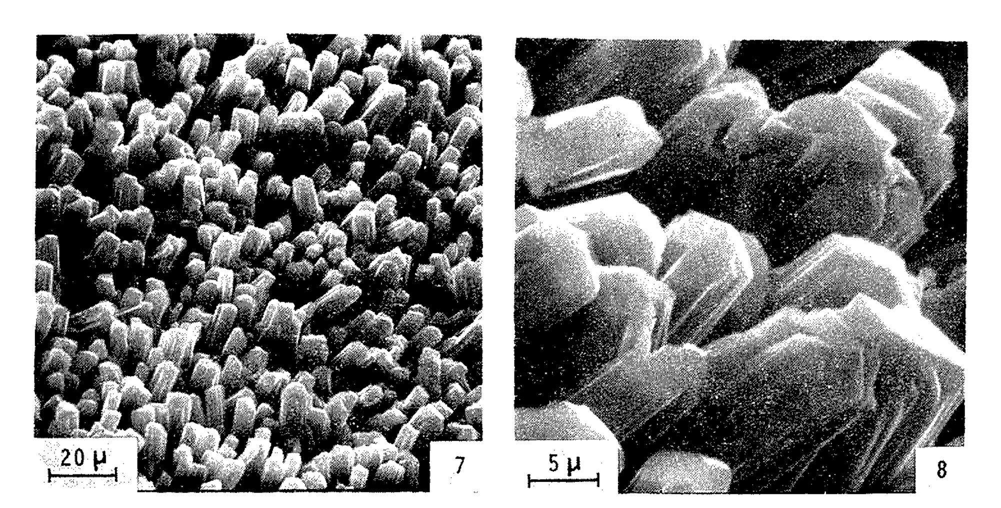


Fig. 7. — Échantillon de TA6V4 oxydé à 750°C pendant 100 h; P_{H_2O} = 1,632 Torr.

Fig. 8. — Échantillon de TA6V4 oxydé à 800°C pendant 100 h; P_{H_2O} = 1,632 Torr.

L'aspect des trichites formées sur l'alliage TA6V4 est très différent. Dans ce cas, la surface de l'oxyde est pratiquement constituée par la juxtaposition de bâtonnets polygonaux orientés quasi-perpendiculairement à la surface (*fig.* 7 et 8).

Les différentes observations que nous venons d'exposer font actuellement l'objet d'une étude systématique tant morphologique que cristallographique. Nous espérons ainsi pouvoir obtenir des informations sur le mécanisme de croissance des trichites ainsi que sur celui de la couche d'oxyde sous-jacente.

M. F. Armanet (Service d'Analyse physico-chimique de l'U.T.C.) nous a apporté sa collaboration au cours de l'utilisation du microscope électronique à balayage.

(*) Séance du 30 juin 1975.

(1) G. P. Lutschkin et G. G. Iljin, *Fisika Metallov i metallowedenie*, 2, 1956, p. 521.
(2) K. Löhberg et H. W. Schleicher, *Z. Physik. Chem.*, 15, 1958, p. 223.
(3) F. Motte, C. Coddet, P. Sarrazin et J. Besson, *Ox. of Metals* (à paraître).

C. C. :
Laboratoire des Matériaux,
Département de Génie Mécanique,
Université de Technologie de Compiègne,
60200 *Compiègne;*

F. M. et P. S. :
Laboratoire d'Adsorption
et de Réaction de Gaz sur solide,
E. R. A. n° 368,
École Nationale Supérieure d'Électrochimie
et d'Électrométallurgie de Grenoble,
38000 *Grenoble.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Points de fusion « intrinsèques » des polyamides.*

Note (*) de MM. **François Carrière** et **Hikaru Sekiguchi**, présentée par M. Georges Champetier.

Les températures de fusion des poly ω-aminoacides ont été étudiées en fonction du traitement thermique. Celui-ci consiste en une série de cycles de chauffage-refroidissement à proximité du point de fusion. Ce traitement élimine en grande partie les influences dues aux irrégularités structurales. Le tracé des courbes donnant les variations des températures de début de fusion T_f et du pic de fusion T_F en fonction de l'inverse du logarithme du nombre de cycles effectués conduit à des températures de fusion exemptes des influences extérieures aux propriétés de la chaîne. Ce point de fusion serait celui de polyamides ayant subi un nombre infini de traitements thermiques.

Les propriétés thermiques des poly ω-aminoacides ont été très étudiées car elles permettent de déterminer associées à d'autres techniques la nature cristalline des polymères. Cette nature dépend de l'histoire thermique de l'échantillon.

Les polyamides peuvent être considérés comme des copolymères séquencés de motifs méthylène et de motifs amide (1). Pour les polyamides inférieurs, le point de fusion est déterminé par le nombre et la régularité de la liaison hydrogène. Il est donc dû principalement aux motifs amides. Pour les polyamides supérieurs l'influence des liaisons hydrogène sur le point de fusion est diluée par une participation accrue des forces de Van der Waals provenant des motifs polyméthyléniques.

Dans la littérature les valeurs données pour les points de fusion des polyamides sont assez dispersées [(2) à (12)].

Lorsque le polymère est chauffé jusqu'à fusion, le thermogramme indique que celle-ci commence bien avant le pic endothermique. Ce pic correspond à la température de fusion complète de l'échantillon, nous la représenterons par T_F. Pour certains auteurs, l'intersection de la ligne de base et de la branche basse température du pic de fusion représente le début de la fusion : nous l'appellerons T_f.

Les valeurs dispersées du tableau indiquent que les polymères étudiés n'ont pas la même histoire thermique et qu'ils n'ont pas tous la même proportion de zones à structure désorganisées et que de plus ces zones peuvent avoir différents degrés de désorganisation.

TABLEAU

Températures de fusion des poly ω-aminoacides

	Points de fusion (a)											
Polyamides	(3a)	(3b)	(3c)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)
4........	–	–	–	–	–	–	260	267	–	–	–	–
5........	–	–	–	–	–	–	–	283	–	–	–	–
6........	225	224	225	–	–	219	–	223	–	–	–	–
7........	–	–	–	235	–	–	–	231	235	–	–	–
8........	–	–	–	–	200	–	–	201	–	–	209	–
9........	–	–	–	–	–	–	–	204	209	–	–	–
10........	–	–	–	–	–	–	–	186	192	192	–	–
11........	–	–	–	–	–	189	–	191	–	–	–	210
12........	–	–	–	–	–	178	–	172	179	–	–	–

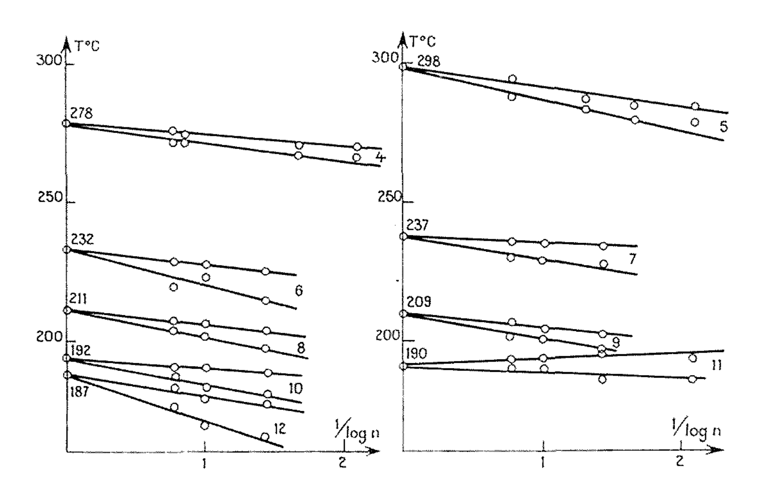
(a) Température corrigée du pic de fusion sauf pour les références (4), (9), (10) et (11)

Deux types de traitements thermiques ont été décrits dans la littérature [(3) à (7)] afin d'obtenir des échantillons de type bien défini.

1° Le polymère fondu est cristallisé isothermiquement à haute température. En général, la cristallisation dure plusieurs heures et est obtenue environ 10°C en-dessous du point de fusion (3b, c).

2° Le polymère est chauffé 10 à 30°C en-dessous de son point de fusion et maintenu un certain temps à la température choisie (de quelques minutes à plusieurs heures). Ce traitement peut être effectué en une seule fois (5) ou répété plusieurs fois éventuellement à température croissante (12).

Dans le premier cas, selon la température de cristallisation il se forme une phase cristalline ou une autre peut être. Si le polymère est cristallisé près du point de fusion, la forme stable à haute température est obtenue. Dans le deuxième cas, pour obtenir un effet efficace, la durée du chauffage est très importante (plusieurs heures). Ainsi donc avec l'une ou l'autre des deux techniques il est inévitable d'obtenir des imperfections structurales dont l'importance est fonction des conditions de traitement.



Variations de T_F et T_f en fonction de l'inverse du logarithme du nombre de cycles. Courbes inférieures = T_f. Courbes supérieures = T_F.

Nous avons mis au point une technique d'étude des propriétés thermiques des polymères, particulièrement indiquée pour les polymères cristallisant facilement. Par rapport aux techniques ci-dessus qui portent sur des traitements isolés ou fractionnés, notre méthode, entièrement automatique et plus ou moins continue, consiste à donner à plusieurs reprises des pulses thermiques aux polymères. C'est une méthode dynamique à l'inverse des méthodes statiques utilisées jusqu'à présent.

Les échantillons de polymères placés dans l'appareil de mesure sont chauffés 8°C en-dessous de leurs points de fusion puis refroidis de 40°C et chauffés de nouveau. Nous avons réalisé ainsi 3, 5, 10 et 20 cycles. La vitesse de chauffage et de refroidissement est de 20°C/mn. Les essais sont effectués en atmosphère d'azote dont le débit est de 50 cm^3/mn. La température de fusion est enregistrée sous le même débit d'azote à une vitesse de chauffage de 20°C/mn. 3 à 5 mg de produit sont utilisés à chaque opération.

Au fur et à mesure que le nombre de cycles augmente, un déplacement parallèle vers les hautes températures de T_F et T_f est observé. En outre, le pic de fusion devient très aigu et s'allonge. Sur la figure, nous avons représenté les variations de la température de fusion (T_F et T_f) en fonction de l'inverse du logarithme du nombre de cycles. On obtient deux droites qui se coupent sur l'axe des températures, c'est-à-dire pour un nombre de cycles infini. La température de fusion ainsi obtenue serait la température de fusion « intrinsèque » du polymère correspondant à la structure cristalline et à la structure de sphérulites « parfaites ». Cette technique nous assure d'avoir supprimé toute l'influence de la diversité des histoires thermiques antérieures des polymères.

En résumé, nous avons mis au point une méthode de traitement thermique des polymères facilement cristallisables, méthode qui permet d'obtenir une structure régulière au niveau cristallin et au niveau sphérulite. Les points de fusion ainsi obtenus peuvent être considérés comme les points de fusion « intrinsèques » des poly ω-amino-acides.

(*) Séance du 7 juillet 1975.

(1) A. H. Willbourn, *Trans. Farad. Soc.*, 54, 1958, p. 717.
(2) B. Coutin, *Thèse*, Paris, 1973.
(3) (*a*) F. Rybnikar, *Die Makromol. Chem.*, 110, 1967, p. 268; (*b*) F. N. Liberti et B. Wunderlich, *J. Polym, Sci.*, A 2, 6, 1968, p. 833; (*c*) L. P. Fritz, A. Frasci et G. Bragato, *Die Angew. Makromol. Chem.*, 24, 1972, p. 155.
(4) G. Champetier et J.-P. Pied, *Die Makromol. Chem.*, 44/46, 1961, p. 64.
(5) G. Ceccorcelli, F. Maneschalchi et M. Pizzoli, *Die Makromol. Chem.*, 176, 1975, p. 1163.
(6) G. A. Gordon, *J. Polym. Sci.*, A 2, 9, 1971, p. 1693.
(7) E. Mueller, *Milliand Textilber*, 4, 1963, p. 484.
(8) F. Carrière et H. Sekiguchi, 4*th Conference on Polymers Bratislava*, juillet 1975; chemické zvesti (à paraître).
(9) J.-P. Pied, *Ann. Chim.*, 3-4, 1960, p. 469.
(10) Y. Kinoshita, *Die Makromol. Chem.*, 33, 1959, p. 1.
(11) K. Dachs et E. Schwartz, *Die Angew. Chem.*, 74, 1961, p. 56.
(12) J. Coste, *Ind. Plast. Mod.*, 9, (4), 1957, p. 37.

Laboratoire de Chimie macromoléculaire
associé au C. N. R. S. n° 24,
École Supérieure de Physique
et de Chimie industrielles de la Ville de Paris,
10, *rue Vauquelin,*
75231 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Une nouvelle application de la notion d'états de valence à l'étude de la liaison chimique. Exemples d'une liaison semi-polaire ou covalente.* Note (*) de MM. **Pierre Vermeulin, Bernard Lévy** et **Gaston Berthier**, transmise par M. Adolphe Pacault.

Une généralisation de la théorie des états de valence aux fragments moléculaires est utilisée comme point de départ pour l'étude de la structure électronique des liaisons chimiques. Comme exemples d'une liaison semi-polaire, on a pris le fragment NO des oxydes d'amine, et d'une liaison covalente le fragment CF des alcanes fluorés. Les distances internucléaires d'équilibre et les constantes de force ainsi calculées sont en bon accord avec l'expérience.

La théorie des états de valence, présentée à l'origine comme une description de l'atome à l'intérieur de la molécule [(1), (2)], s'étend naturellement aux fragments moléculaires. L'objet de la présente Note est de montrer comment on peut effectuer un calcul direct de la structure électronique d'une liaison chimique ou d'un groupement fonctionnel en partant de cette notion.

Considérons une molécule comprenant un groupe d'atomes M entourés d'atomes extérieurs $A_1 \ldots A_v$. Nous appelerons fragment moléculaire M l'entité obtenue en supposant que les atomes A s'éloignent indéfiniment de M sans que le couplage de spin des électrons affectés aux liaisons M – A ainsi rompues se trouve modifié. Un tel processus laisse des électrons avec des spins au hasard sur M (3). Si la molécule primitive est décrite par la fonction d'onde

$$\begin{aligned}\Phi = &((2n+2v)!(2v))^{-1/2}\\ &\times \det \big| \varphi_1(1)\bar{\varphi}_1(2)\ldots\varphi_n(2n-1)\bar{\varphi}_n(2n)\\ &\quad\times(\xi_{n+1}(2n+1)\bar{\omega}_{n+1}(2n+2)+\omega_{n+1}(2n+1)\bar{\xi}_{n+1}(2n+2))\ldots\\ &\quad\times(\xi_{n+v}(2n+2v-1)\bar{\omega}_{n+v}(2n+2v)+\omega_{n+v}(2n+2v-1)\bar{\xi}_{n+v}(2n+2v))\big|,\end{aligned}$$

où les φ et les ξ désignent les orbitales de M qui sont occupées par des électrons couplés ou bien des électrons à spin aléatoire et où les ω appartiennent aux atomes A, l'énergie E du fragment M est la limite de l'intégrale $\langle \Phi | \mathscr{H} | \Phi \rangle$ pour des atomes A à l'infini. En supposant les orbitales φ et ξ convenablement orthogonalisées, on trouve

$$E = \sum_i n_i I_i + \sum_i \sum_j n_{ij}(2J_{ij} - K_{ij})$$

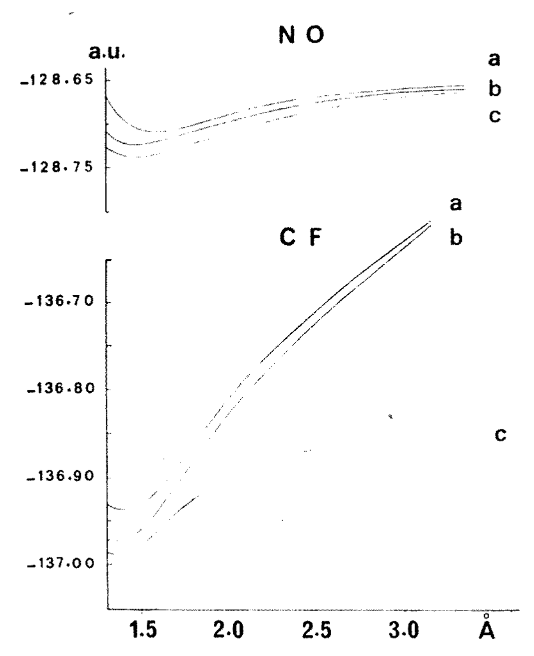
en définissant n_{ij} par l'expression $n_i n_j/4$, où $n_i\, n_j$ sont des nombres d'occupation valant 2 ou 1 selon qu'il s'agit d'orbitales occupées par une paire d'électron ou un électron à spin aléatoire. On pose aussi $n_{ii} = n_i - 1$ pour une orbitale occupée et $n_i = n_{ii} = 0$ pour une orbitale virtuelle.

Au lieu de déterminer les orbitales φ de M par les techniques de champ self-consistant habituelles, nous avons cherché le minimum de E à l'aide d'une transformation unitaire

de la forme U = exp (X) ([4]) qui développée au premier ordre conduit au système d'équations itératif

$$\frac{\partial E(X)}{\partial X_{ij}} = 2 \langle \varphi_i | (F_j - F_i) | \varphi_j \rangle = 0,$$

$$\varphi_i' = \varphi_i + \sum_j X_{ij} \varphi_j,$$



Courbes de potentiel des liaisons N→O et C—F
(*a* : SCF; *b* : SCF avec *d*; *c* : SCF + IC)

où F est un opérateur de Fock défini par

$$F_i = n_i H_i + 2 \sum_k n_{ik} (2 J_k - K_k)$$

et X une matrice d'éléments X_{ij} donnée par

$$X = -\frac{[\partial E(X)/\partial X]_{X=0}}{[\partial^2 E(X)/\partial X^2]_{X=0}}.$$

Conformément à notre définition d'un fragment moléculaire, les orbitales occupées par des électrons à spin aléatoire doivent vérifier les conditions suivantes : 1 les fonctions ξ conservent la direction des liaisons M—A d'origine; 2 elles restent bien localisées au voisinage de l'un ou l'autre des atomes de M. On introduit ces contraintes dans le calcul variationnel en imposant que pour une orbitale φ_i occupée par un électron à spin aléatoire l'on ait $X_{ij} = 0$ quel que soit φ_j, sauf si j correspond à une orbitale virtuelle pointant dans la même direction que φ_i.

Comme exemples de liaison semi-polaire et de liaison covalente, on a pris respectivement les fragments $N \rightarrow 0$ et $C-F$ des oxydes d'amine et des alcanes fluorés. Des valeurs de 111 et 109° ont été attribuées aux angles entre orbitales occupées par des électrons à spin aléatoire. Les orbitales φ ont été représentées par des combinaisons linéaires d'orbitales de type « double-zêta » obtenues par contraction d'un ensemble de fonctions gaussiennes centrées sur les extrémités du fragment : la base choisie comprend neuf fonctions s et (5×3) fonctions p d'exposants classiques ([5]) pour les deux atomes, mais est enrichie par l'adjonction d'une famille de fonctions d appropriées ([6]) sur chacun d'eux.

La dissociation d'un fragment en deux atomes pose le problème du comportement à grande distance des fonctions d'onde de la méthode des orbitales moléculaires. Aussi, un calcul d'interaction de configuration à l'intérieur du système d'orbitales de liaison $\sigma-\sigma^*$ de $N \rightarrow 0$ et $C-F$ s'est-il révélé nécessaire. L'effet qui en résulte est grand pour la liaison covalente $C-F$, mais non pour la liaison semi-polaire $N \rightarrow O$.

La présence d'orbitales d améliore les valeurs des distances internucléaires d'équilibre et des énergies de liaison qu'on en déduit comme différence entre l'énergie totale du fragment et celles des atomes isolés dans l'état de valence approprié :

$$d_{NO} = 1{,}48\,\text{Å} \quad [\text{exp} : 1{,}44\,\text{Å dans } (CH_3)_3NO\,(^7)],$$

$$d_{CF} = 1{,}365\,\text{Å} \quad [\text{exp} : 1{,}385\,\text{Å dans } CH_3F\,(^8)],$$

$$\Delta E_{NO} = 50\,\text{kcal/mol}, \ \Delta E_{CF} = 90\,\text{kcal/mol}.$$

Les constantes de force correspondant aux meilleures courbes de la figure sont $k_{NO} = 2{,}43$ mdyne/Å et $k_{CF} = 5{,}72$ mdyne/Å, en bon accord avec l'expérience : 5,7 mdyne/Å pour la liaison $C-F$ [valeur moyenne ([9])]; 3,5 mdyne/Å pour la liaison $N \rightarrow 0$ [valeur tirée d'une relation empirique entre constante de force et fréquence de vibration ([10])].

(*) Séance du 30 juin 1975.

([1]) J. H. VAN VLECK, *J. Chem. Phys.*, 1, 177, 1933 ,p. 219, et 2, 20, 1934, p. 297.
([2]) R. S. MULLIKEN, *J. Chem. Phys.*, 2, 1934, p. 782.
([3]) *Voir* J. HINZE et H. H. JAFFÉ, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 540.
([4]) B. LÉVY, *Chem. Phys. Lett.*, 4, 1969, p. 17, et 18, 1972, p. 59.
([5]) S. HUZINAGA, *J. Chem. Phys.*, 42, 1965, p. 1293.
([6]) B. ROOS et P. SIEGBAHN, *Theoret. Chim. Acta*, 17, 1970, p. 199.
([7]) R. E. RUNDLE, cité dans *Tables of Interatomic Distances* (*The Chemical Society*, London 1958).
([8]) A. CARON, G. J. PALENIK, E. GOLDISH et J. DONOHUE, *Acta Cryst.*, 17, 1964, p. 102.
([9]) I. A. MILLS, in *Infrared Spectroscopy and Molecular Structure, édité par* M. DAVIES, Elsevier, Amsterdam, 1965, p. 192.
([10]) N. B. H. JONATHAN, *J. Mol. Spectrosc.*, 4, 1960, p. 75.

P. V. et B. L. :
Laboratoire de Chimie,
École Normale Supérieure de Jeunes Filles,
1, *rue Maurice-Arnoux,*
92120 *Montrouge*;

G. B :
Laboratoire de Biochimie théorique,
Institut de Biologie-Physico-Chimique,
13, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75005 *Paris.*

CHIMIE DES COMPOSÉS DE COORDINATION. — *Déterminations polarographique et protométrique des constantes de formation en solution aqueuse des complexes cuivriques du pyridyl.2.méthanol.* Note (*) de MM. **Johanne Pinart**, **Christian Petitfaux** et **Jacques Faucherre**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les constantes de formation en solution aqueuse des complexes cuivriques du pyridyl 2-méthanol (PH sous la forme neutre) de formules respectives : $Cu(PH)^{2+}$, $Cu(PH)_2^{2+}$, $CuP(PH)^+$, CuP^+ et CuP_2 ont été déterminées par polarographie et par protométrie à 20°C et en milieu $NaNO_3$ 0,5M. Il existe une relation linéaire entre le logarithme des constantes globales et la somme des constantes d'acidité pK_a des différentes fonctions acides ionisées lors de la complexion à partir du complexant sous la forme pyridinium PH_2^+.

L'un d'entre nous [1] a précédemment montré que, selon le pH des solutions aqueuses préparées, le pyridyl 2-méthanol peut complexer les ions cuivriques soit sous la forme neutre PH soit sous la forme anionique P^-. La nécessité de connaître les constantes de formation de ces différents complexes en milieu $NaNO_3$ 0,5 M et à 20°C pour établir

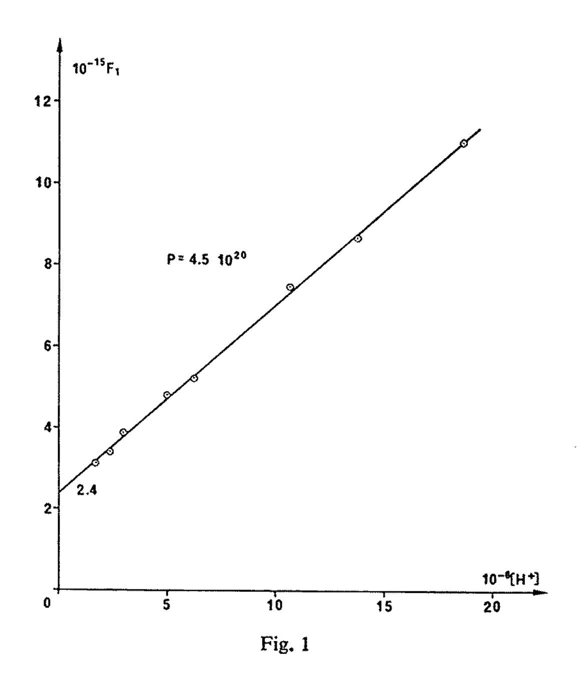


Fig. 1

ultérieurement des relations quantitatives entre le pouvoir chélatant et l'acidité de dérivés pyridiniques nous a amenés à entreprendre leur détermination dans ces conditions expérimentales. En outre, la formation successive des espèces $Cu(PH)_n^{2+}$ et $CuP_n^{(2-n)+}$ avec $n = 1$ ou 2 lorsque le pH croît, nous a conduits à envisager l'existence du complexe intermédiaire $CuP(PH)^+$.

Les deux méthodes expérimentales utilisées pour calculer les constantes de formation de ces différents complexes sont la polarographie et la protométrie. Leur mise en œuvre nécessite de connaître au préalable les constantes d'acidité du complexant. La courbe

de titrage par la soude d'une solution de complexant initialement sous la forme pyridinium obtenue par addition d'un excès d'acide nitrique conduit facilement à $pK_{a1} = 5{,}90$ pour l'acidité de l'azote hétérocyclique. La constante d'ionisation K_{a2} de la fonction alcool est plus délicate à évaluer car elle doit être calculée en milieu fortement alcalin où les mesures de pH deviennent assez aléatoires. L'exploitation graphique de la relation :

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_{a2} + \log \frac{\bar{n}}{1-\bar{n}},$$

où $\bar{n}$ représente le nombre moyen de protons fixés à la base A^-, donne la valeur moyenne $pK_{a2} = 13{,}7$ en se limitant à des valeurs du pH inférieures à 12,9 ce qui correspond pour le nombre $\bar{n}$ à une valeur minimale de l'ordre de 0,87.

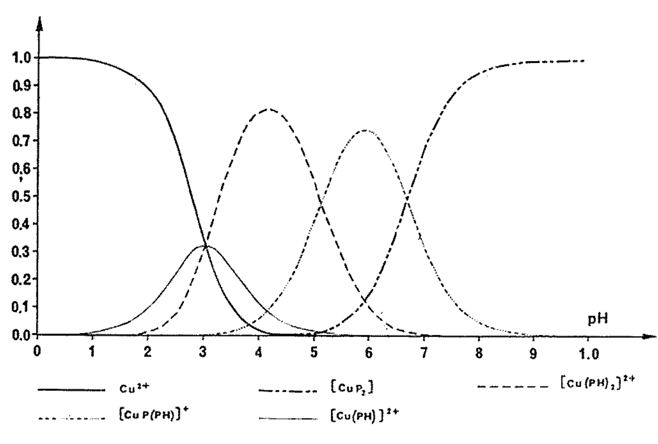


Fig. 2

La réduction polarographique des solutions cuivriques contenant un excès de complexant (rapport ion métallique/complexant de l'ordre de 1/15) intervient quelque soit le pH en une seule étape biélectronique et de manière réversible. Par contre la valeur du pH influence le nombre de complexes en équilibre :

– En milieu acide (pH compris entre 3,11 et 4,53) il y a coexistence des deux espèces $Cu(PH)^{2+}$ et $Cu(PH)_2^{2+}$ qui contiennent uniquement le complexant sous la forme neutre PH. La méthode des complexes successifs établie par Deford et Hume [2] permet d'évaluer graphiquement leurs constantes de formation soit respectivement $\log \beta = 3{,}51$ et 6,90.

– En milieu moins acide (pH compris entre 4,73 et 5,77) le complexe précédent de rapport Cu^{2+}/complexant égal à 1/1 devient négligeable mais il apparaît progressivement l'espèce mixte $CuP(PH)^+$. L'application à notre cas de la méthode des complexes mixtes [3] lorsque les deux formes complexées sont des acide et base conjugués nous a alors amenés à représenter la variation en fonction de la concentration en protons de la quantité F reliée aux constantes cherchées par la relation :

$$F = \beta_{CuP(PH)^+} + \frac{|H^+|}{K_{a2}} \beta_{Cu(PH)_2^{2+}}.$$

L'ordonnée à l'origine et la pente de la droite obtenue sur la figure 1 correspondent aux valeurs respectives log β = 15,39 et 6,94.

– En milieu alcalin (pH compris entre 8,64 et 12,22) les variations du potentiel de demi-vague en fonction du pH puis de l'excès de complexant introduit, exploitées selon les relations établies par Souchay et Faucherre ([4]) montrent que le complexe CuP_2 est alors nettement majoritaire. Le calcul de sa constante de formation à partir du déplacement du potentiel de demi-vague donne la valeur moyenne log β = 22,35.

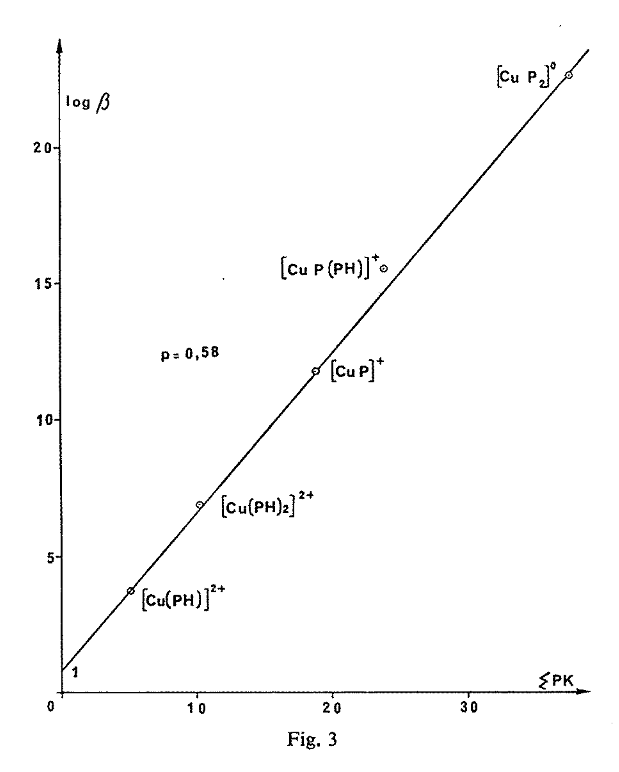


Fig. 3

Toutes les valeurs précédentes ont été affinées en exploitant les courbes de titrage par la soude de solutions cuivriques de complexant selon le programme SCOGS décrit par Sayce ([5]). Les calculs ont été effectués en deux séries selon que les solutions utilisées sont excédentaires en complexant ou en ion métallique :

– En présence d'un excès de complexant (rapport Cu^{2+}/complexant égal à 1/5) les soixante couples expérimentaux (V_{NaOH}, pH) correspondant à des valeurs du pH comprises entre 3,36 et 10,17 conduisent aux constantes respectives log β = 6,92, 15,51 et 22,55 pour les trois espèces $Cu(PH)_2^{2+}$, $CuP(PH)^+$ et CuP_2.

– En présence d'ions cuivriques excédentaires (rapport 5/1) les complexes contenant une seule particule complexante par ion métallique sont alors nettement majoritaires. Les trente-deux mesures effectuées entre pH = 2,59 et pH = 4,99 entrainent log β = 3,54 pour $Cu(PH)^{2+}$ et permettent de déterminer la valeur de 11,74 pour l'espèce CuP^+ qui n'avait pu être obtenue par polarographie à cause de la trop grande stabilité des complexes d'ordre supérieur.

La figure 2 montre un exemple des courbes de répartition des différents complexes en fonction du pH. Elles ont été calculées pour un rapport Cu^{2+}/complexant égal à 1/5. Dans ce cas la proportion de l'espèce de rapport 1/1 CuP^{+} est toujours négligeable. En outre, on peut noter la grande zone de stabilité du complexe CuP_2 dans l'édifice duquel la tétracoordinence des ions cuivriques est respectée. Il est nettement majoritaire dès pH = 9 et l'augmentation du pH jusqu'à des valeurs supérieures à 14 n'entraîne pas sa destruction.

Enfin nous avons représenté sur la figure 3 la variation des logarithmes des différentes constantes de formation globales en fonction de la somme des constantes d'acidité pK_a des différentes fonctions ionisées lors de la complexion à partir du complexant sous la forme pyridinium PH_2^+. La linéarité observée indique que l'acidité des fonctions chelatées est le facteur prépondérant pour expliquer l'ordre de stabilité des différents complexes cuivriques du pyridyl 2-méthanol. Nous nous proposons de discuter prochainement la signification des valeurs numériques de la pente et de l'ordonnée à l'origine de cette droite.

(*) Séance du 30 juin 1975.

(1) C. Petitfaux, *Ann. Chim.*, 8, 1973, p. 33.
(2) D. Deford et D. Hume, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 5321.
(3) W. Schaap et D. Masters, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 4699.
(4) P. Souchay et J. Faucherre, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1947, p. 529.
(5) I. Sayce, *Talanta*, Pergamon Press, 15, 1968, p. 1397.

Laboratoire de Chimie minérale,
Université de Paris VII,
2, *place Jussieu,* 75005 *Paris*

et

Laboratoire de Chimie de Coordination,
Faculté des Sciences,
B. P. n° 347, 51062 *Reims Cedex.*

CHIMIE STRUCTURALE. — *Stéréochimie du tellure IV dans les thiotellurites. Étude du système* Ba-Te-S Note (*) de MM. **Jean-Claude Jumas, Maurice Maurin** et **Étienne Philippot,** transmise par M. Georges Champetier.

Trois phases cristallines nouvelles ont été isolées dans le système Ba-Te-S : $BaTeS_3$, $Ba_3Te_2S_7$ et Ba_2TeS_4. Leurs données radiocristallographiques ont été établies ainsi que la structure détaillée de l'une de ces phases : $BaTeS_3$.

La stéréochimie du tellure au degré d'oxydation IV fait l'objet de nombreuses études notamment dans la série des tellurites. Dans ce cadre il nous a paru intéressant d'entreprendre l'étude d'une série comparable : les thiotellurites.

Les travaux qui concernent de tels composés sulfurés ternaires du tellure IV sont peu nombreux. Ainsi mises à part les préparations, très anciennes, de certains thiotellurites alcalins ou alcalino-terreux effectuées en solution [Gutbier et Flury (1); Jaeger et Menke (2)] les seules données rencontrées dans la littérature remontent à ces dernières années. Il faut citer les préparations de $BaTeS_3$, 2 H_2O et K_2TeS_3 en 1969 par Eisenmann, Katzer, Schäfer et Weiss (3), de Na_2TeS_3 en 1970 par Dzhantureev, Maslov et Metov (4), de $(NH_4)_2TeS_3$, 2 H_2O, K_3TeS_4 et Rb_3TeS_4 en 1971 par Roth, Schäfer et Weiss (5) ainsi que les résultats structuraux obtenus par Gerl, Eisenmann, Roth et Schäfer (6) en 1974 sur $BaTeS_3$, 2 H_2O et $(NH_4)_2TeS_3$.

Pour notre part nous avons commencé notre étude par l'exploration du système Ba-Te-S. Devant les difficultés rencontrées par les auteurs cités précedemment, qui travaillaient en solution, nous avons étudié ce système par réactions dans l'état solide entre BaS-Te et S en tubes de quartz scellés sous vide (10^{-2} mmHg) dans un domaine de température s'étalant de 400 à 1 200°C et pour des temps de traitement variables. L'analyse radiocristallographique du produit de chaque réaction a permis d'identifier et de caractériser trois phases nouvelles : $BaTeS_3$, $Ba_3Te_2S_7$ et Ba_2TeS_4.

Dans le tableau I nous avons rassemblé les conditions expérimentales d'obtention de ces trois phases sous forme de poudre et de monocristaux. Les monocristaux sont obtenus par traitements thermiques des poudres suivis de refroidissements lents (généralement 16°C/h).

TABLEAU I

		Poudre bien cristallisée (°C/2 j)	Monocristaux (°C/1 j)
BaS + Te + 2 S.....	$BaTeS_3$	600	800
3 BaS + 2 Te + 4 S...	$Ba_3Te_2S_7$	600	700
2 BaS + Te + 2 S.....	Ba_2TeS_4	500	750

Les constantes cristallographiques obtenues pour ces trois phases sont rassemblées dans le tableau II. Les paramètres ont été affinés par la méthode des moindres carrés

à partir des données des diagrammes de poudre dont les indexations sont présentées dans les tableaux III, IV et V.

TABLEAU II

	Système cristallin	Groupes d'espace	Paramètres (Å)	Z	ρ_{mes}^{20} (g/cm³)	ρ_{calc} (g/cm³)
$BaTeS_3$.....	Orthorhombique	P *n m a*	*a* = 7,490 (5) *b* = 6,898 (4) *c* = 10,942 (6) V = 565 Å³	4	4,20	4,250
$Ba_3Te_2S_7$...	Hexagonal	P 6_3, P $6_3/m$, P 6_3 22	*a* = 6,906 (8) *c* = 17,20 (2) V = 710 Å³	2	4,08	4,170
Ba_2TeS_4....	Quadratique	P 4_1 P 4_3 P 4_1 22 P 4_3 22	*a* = 11,356 (3) *c* = 35,822 (9) V = 4 620 Å³	24	4,45	4,579

TABLEAU III

$BaTeS_3$ *orthorhombique*

h k l	d_{calc}	d_{obs}	I	*h k l*	d_{calc}	d_{obs}	I
0 1 1..........	5,835 2	5,827 7	m	2 1 4..........	2,103 7	2,102 5	tf
0 0 2..........	5,470 9	5,473 3	f	0 1 5..........	2,085 9	2,084 1	f
1 1 1..........	4,603 1	4,604 4	AF	2 2 2..........	2,082 7		
1 0 2..........	4,417 8	4,411 6	m	1 2 4..........	2,060 5	2,058 3	f
1 1 2..........	3,720 2	3,715 3	tf	3 0 3..........	2,060 2		
0 2 0..........	3,448 9	3,447 5	F	1 1 5..........	2,009 5	2,008 0	f
1 0 3..........	3,279 1	3,280 4	tf	0 3 3..........	1,945 1	1,943 8	m
0 1 3..........	3,224 3	3,224 5	TF	2 3 1..........	1,928 8	1,928 9	AF
2 1 1..........	3,151 7	3,150 8	TF	3 2 2..........	1,896 9	1,897 0	tf
2 0 2..........	3,090 3	3,088 8	F	2 2 4..........	1,860 1	1,859 1	AF
1 2 1..........	3,011 8	3,009 3	f	0 0 6..........	1,823 6	1,821 2	m
2 1 2..........	2,820 2	2,821 9	f	2 1 5..........	1,822 3		
1 2 2..........	2,718 6	2,719 2	TF	0 4 0..........	1,724 5	1,724 1	m
2 0 3..........	2,612 9	2,611 3	tf	3 3 1..........	1,671 5	1,671 7	tf
1 0 4..........	2,569 5	2,568 6	m	4 0 3..........	1,665 8	1,664 7	tf
2 2 1..........	2,471 4	2,472 6	f	4 2 0..........	1,645 6	1,645 2	m
1 2 3..........	2,375 6	2,374 3	tf	0 4 2..........	1,644 7		
2 2 2..........	2,301 5	2,300 6	AF	4 1 3..........	1,619 2	1,620 5	AF
3 0 2..........	2,271 3	2,271 6	m	0 2 6..........	1,612 2	1,610 6	m
0 3 1..........	2,250 2	2,247 7	f	3 1 5..........	1,600 7	1,601 3	tf
2 0 4..........	2,208 9	2,209 7	AF	1 2 6..........	1,576 1	1,577 0	f
1 3 1..........	2,155 0	2,153 2	f	4 2 2..........	1,575 8		
0 2 4..........	2,143 2	2,139 6	tf				

Dans le cas de Ba_2TeS_4 les clichés montrent qu'il existe une maille de sous-structure quadratique, huit fois plus petite, dont les paramètres sont $a = 11{,}356\,(3)$ Å et $c = 4{,}478\,(1)$ Å et qui rend compte des raies les plus significatives du diagramme de poudre notées par un (*) dans le tableau V.

L'étude structurale détaillée de $BaTeS_3$ déjà effectuée au laboratoire ([7]) a permis de montrer l'existence d'un groupement thiotellurite TeS_3 assez nettement individualisé : ce groupement présente la forme d'une pyramide à base triangulaire dont le sommet est occupé par l'atome de tellure IV, la paire libre étant orientée à partir de l'atome de tellure IV dans la direction opposée au plan de base triangulaire contenant les trois atomes de soufre.

TABLEAU IV

$Ba_3Te_2S_7$ *hexagonal*

h k l	d_{calc}	d_{obs}	I	*h k l*	d_{calc}	d_{obs}	I
1 0 0	5,980 8	5,964 4	tf	1 0 5	2,982 2	2,977 9	F
1 0 2	4,910 3	4,896 8	f	1 1 3	2,958 1	2,954 8	m
0 0 4	4,300 5	4,303 7	f	0 0 6	2,867 0	2,867 8	F
1 0 4	3,491 6	3,487 4	F	2 0 2	2,824 6	2,823 6	f
1 1 0	3,453 0	3,452 8	m	2 0 3	2,651 5	2,649 6	m
1 1 1	3,385 5	3,390 7	m	2 0 4	2,455 2	2,456 9	m
1 1 2	3,204 4	3,210 8	tf	2 0 5	2,257 0	2,258 5	m

TABLEAU V

Ba_2TeS_4 *quadratique*

h k l	d_{calc}	d_{obs}	I	*h k l*	d_{calc}	d_{obs}	I
2 0 1	5,608 1	5,604 1	f	4 1 8	2,346 0	2,345 6	f (*)
2 1 1	5,028 4	5,023 4	f	3 3 8	2,297 5	2,297 2	f (*)
1 0 7	4,665 6	4,662 0	f	5 0 0	2,271 2	2,270 5	m (*)
2 2 0	4,015 0	4,011 5	m (*)	4 3 0	2,271 2		
1 1 8	3,910 8	3,907 0	f (*)	0 0 16	2,238 9	2,238 1	m (*)
3 0 0	3,785 4	3,782 4	F (*)	4 2 8	2,208 9	2,206 6	f (*)
2 0 8	3,516 0	3,517 2	F (*)	5 2 0	2,108 8	2,107 2	f (*)
2 1 8	3,358 7	3,358 1	FF (*)	3 2 13	2,073 9	2,074 1	f
2 2 6	3,331 7	3,33 90	m	5 1 7	2,042 1	2,043 8	f
2 0 9	3,259 2	3,263 9	mf	5 0 8	2,025 6	2,025 5	f (*)
2 1 9	3,132 8	3,133 4	m	4 3 8	2,025 6		
2 2 8	2,989 3	2,985 7	F (*)	4 4 0	2,007 5	2,006 0	f (*)
3 1 7	2,939 6	2,939 6	tf	5 1 8	1,994 1	1,993 4	f (*)
3 0 8	2,889 5	2,889 5	FF (*)	5 0 9	1,928 7	1,971 3	f
4 0 0	2,839 0	2,837 6	F (*)	5 3 0	1,947 6	1,947 3	f (*)
4 1 0	2,754 3	2,750 9	f (*)	3 0 16	1,927 1	1,926 2	f (*)
3 3 0	2,676 7	2,677 3	F (*)	5 2 8	1,907 8	1,907 2	F (*)
2 2 8	2,576 2	2,577 1	m (*)	6 0 0	1,892 7	1,891 5	f (*)
4 2 2	2,514 2	2,514 2	f	4 0 16	1,758 0	1,757 7	f (*)
3 0 11	2,468 7	2,468 7	f	3 3 16	1,717 3	1,716 6	m (*)
3 2 10	2,365 4	2,363 4	f				

Il devient important de préciser la nature et l'arrangement des motifs de coordination du tellure IV dans ces deux autres thiotellurites $Ba_3Te_2S_7$ et Ba_2TeS_4. Aussi les études structurales détaillées sont en cours sur ces deux composés ainsi qu'une détermination précise de l'activité stéréochimique de la paire libre.

(*) Séance du 4 août 1974.

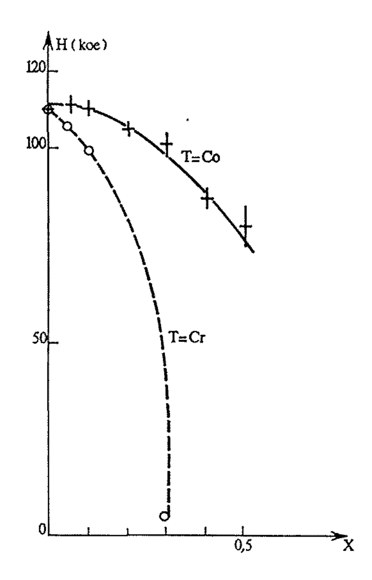
(1) A. Gutbier et F. Flury, *Z. anorg. Chem.*, 32, 1902, p. 276.
(2) F. A. Jaeger et J. B. Menke, *Z. anorg. allg. Chem.*, 75, 1912, p. 251.
(3) B. Eisenmann, H. Katzer, H. Schäfer et A. Weiss, *Z. Naturforschg*, 24 *b*, 1969, p. 456-457.
(4) A. A. Dzhantureev, V. I. Maslov et E. A. Metov, *Tr. Inst. Met. Obogasch.*, *Akad. Nauk. Kaz. SSR*, 39, 1970, p. 25-33.
(5) P. Roth, H. Schäfer et A. Weiss, *Z. Naturforschg.*, 26 *b*, 1971, p. 371-372.
(6) H. Gerl, B. Eisenmann, P. Roth et H. Schäfer, *Z. anorg. allg. Chem.*, 407, 1974, p. 135-143.
(7) J. C. Jumas, M. Ribes, M. Maurin et E. Philippot, *Acta Cryst.* (en cours de publication).

Laboratoire de Chimie minérale C,
Université des Sciences et Techniques
du Languedoc,
Place Eugène-Bataillon,
34060 *Montpellier Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Domaines d'existence et propriétés magnétiques des germaniures ternaires cubiques*, $Fe_{1-x}Cr_xGe$ *et* $Fe_{1-x}Co_xGe$. Note (*) de M[me] **Chantal Le Caër**, MM. **Gérard Le Caër** et **Bernard Roques**, présentée par M. Georges Chaudron.

La variété cubique de FeGe forme des solutions solides étendues avec le chrome et le cobalt. Ces phases ont un caractère métallique assez marqué et la substitution du fer se traduit par une diminution de la température de Curie. La distribution désordonnée des atomes de soluté et les liaisons entre atomes métalliques expliquent l'élargissement des raies observé dans les spectres Mössbauer des alliages. La valeur du déplacement isomérique reste sensiblement constante.

Le monogermaniure de fer existe sous trois formes allotropiques dont l'une, stable aux températures inférieures à 903 k, est cubique de type B 20 ([1]); les propriétés ferromagnétiques de cette phase sont bien connues ([2]).



Après avoir défini les possibilités de substitution du fer par ses voisins de la première série de transition, nous avons précisé les propriétés magnétiques des alliages, par des mesures de susceptibilité et d'effet Mössbauer.

ÉTUDE DES ALLIAGES $Fe_{1-x}T_xGe$, T = Cr, Mn, Co, Ni. — La forme cubique de FeGe ne dissout pratiquement pas de manganèse et de nickel.

Elle est par contre totalement miscible avec CrGe et la stabilité thermique des solutions solides augmente fortement en fonction de leur teneur en chrome; la phase $Fe_{0,8}Cr_{0,2}Ge$ est déjà stable jusqu'à 1 023 K au moins.

Il existe aussi un domaine étendu de solutions solides de cobalt; le taux de substitution du fer par ce métal croît progressivement entre 903 et 723 K où il atteint une valeur voisine de 0,75.

PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DES PHASES CUBIQUES $Fe_{1-x}Co_xGe$ ET $Fe_{1-x}Cr_xGe$. — *Comportement magnétique.* — Les températures de Curie des deux sortes d'alliage cubique diminuent en fonction du taux de substitution et le chrome a un effet encore plus marqué que le cobalt (tableau); la phase $Fe_{0,6}Cr_{0,4}Ge$ est déjà paramagnétique à 77K.

La loi de Curie reste vérifiée dans tous les alliages étudiés. Leurs températures de Curie paramagnétiques sont supérieures à leurs températures critiques et diminuent comme elles en fonction de la substitution. Les moments magnétiques déduits de la constante de Curie restent constants; leurs valeurs sont légèrement inférieures à celle qui a été attribuée à FeGe.

TABLEAU

Températures de Curie T_c, températures de Curie paramagnétiques θ_p et moments μ d'alliages cubiques.
[Les valeurs entre parenthèses sont tirées de (2)]

	$Fe_{1-x}Co_xGe$			$Fe_{1-x}Cr_xGe$		
$x.100$	$T_c \pm 2K$	$\theta_p \pm 2K$	$\mu \pm 0,05\mu_B$	$T_c \pm 2K$	$\theta_p \pm 2K$	$\mu \pm 0,05\mu_B$
0............	286 (280)	(295)	(2,12)	-	-	-
5............	284	-	-	-	-	-
10............	280	289	2,07	223	233	1,95
20............	268	271	2,01	160	-	-
30............	247	-	-	103	-	-
40............	222	231	2,02	< 77	-	-
50............	190	-	-	-	-	-
60............	148	-	-	-	-	-
70............	100	-	-	-	-	-
75............	< 77	-	-	-	-	-

Spectrométrie Mössbauer. — A 77 K, le champ hyperfin diminue dans les alliages en fonction de x, comme la température de Curie (*fig.*). L'effet quadrupolaire reste faible, de l'ordre de $-0,02$ mm/s. Le déplacement isomérique ne varie pas; il vaut $0,60 \pm 0,01$ mm/s dans tous les alliages suivants : $Fe_{1-x}Co_xGe$, où $x \leqq 0,50$ et $Fe_{1-x}Cr_xGe$, où $x \leqq 0,30$. Les raies extérieures s'élargissent fortement avec x et de manière dissymétrique : Γ_1 croît plus vite que Γ_6 et Γ_5 plus que Γ_2.

Discussion. — Le rapport des nombres de porteurs déduits respectivement des constantes de Curie-Weiss et des mesures de moments magnétiques à saturation est égal à 2.

Cette valeur conduit à adopter un modèle d'électrons collectifs, « modèle intermédiaire » selon P. Rhodes et E. Wohlfarth (3), pour expliquer le magnétisme des composés étudiés. Un autre argument de ce choix a été fourni par des mesures de chaleur spécifique (4); la variété cubique de FeGe a une forte densité d'états au niveau de Fermi et les liaisons y ont un caractère métallique plus marqué que dans les siliciures isotypes FeSi et CoSi. L. Pauling a d'ailleurs proposé un modèle dans lequel les liaisons entre les atomes de fer et de germanium seraient essentiellement covalentes, tandis que les autres seraient plus métalliques (5).

Ce caractère pourrait expliquer que le fer 4 (*a*) de la forme cubique de FeGe n'entre pas dans la classification établie dans les deux autres variétés, en comparant les déplacements isomériques des différents sites de fer et les distances moyennes correspondantes des atomes de germanium proches voisins (6); d'après cette classification et la distance caractéristique

de Fe 4 (*a*), égale à 2,525 Å, le déplacement isomérique mesuré dans FeGe cubique devrait être compris entre ceux du site 3 (*f*) de la variété hexagonale et du site 4 (*i*) de la variété monoclinique. Cependant, la comparaison est discutable en raison des différences de coordination.

L'élargissement dissymétrique observé dans les germaniures ternaires pourrait résulter, comme dans les binaires Fe-Ni [7], de l'effet combiné des champs dipolaires et d'effets quadrupolaires apparents qui présentent le même facteur angulaire en $(3\cos^2\theta - 1)$.

(*) Séance du 30 juin 1975.

(1) M. Richardson, *Acta Chem. Scand.*, 21, 1967, p. 753.
(2) L. Lundgren, K. A. Blum et O. Beckman, *Phys. Letters*, 28 A, 1968, p. 175.
(3) P. Rhodes et E. Wohlfarth, *Proc. Roy. Soc.*, 273, 1963, p. 247.
(4) K. Marklund, M. Larson, S. Byström et T. Lindquist, *Physica Scripta*, 9, 1974, p. 47.
(5) L. Pauling et A. M. Soldate, *Acta. Cryst.*, 1, 1948, p. 212.
(6) C. Max, G. le Caër et B. Roques, *J. Solid State Chem.*, 14, 1975.
(7) B. Window, *J. Phys. F, Metal Phys.*, 4, 1974, p. 329.

Laboratoire de Chimie du Solide
associé au C. N. R. S. n° 158,
Service de Chimie minérale B,
Case Officielle n° 140,
54037 *Nancy Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Les intercalaires alcalins de* Ta_2S_2C. Note (*) de MM. **Raymond Brec, Jelle Ritsma, Guy Ouvrard** et **Jean Rouxel,** présentée par M. Georges Champetier.

Des intercalaires $A_xTa_2S_2C$ (A = Li, Na, K, Rb, Cs et $0 < x \leq 1$) se forment par réaction entre le carbosulfure de tantale et les solutions de métaux alcalins dans l'ammoniac liquide. Les structures dérivent de la forme 3 *s* de Ta_2S_2C par occupation soit de sites octaédriques, soit de sites prismatiques par l'alcalin. Ces modèles, ainsi que les limites de phases, sont confrontés au diagramme général ionicité-structure pour les composés intercalaires. L'absence de phases de second stade est attribuée à l'effet d'écran du feuillet large [S-Ta-C-Ta-S].

Le carbosulfure Ta_2S_2C préparé par O. Beckmann, H. Boller et H. Nowotny [1] appartient à la classe des chalcogénures lamellaires. La structure peut en effet être décrite comme un empilement de feuillets bidimensionnels comportant chacun cinq couches atomiques qui se succèdent dans l'ordre : S-Ta-C-Ta-S. Les variétés 1 *s* (répétition d'un

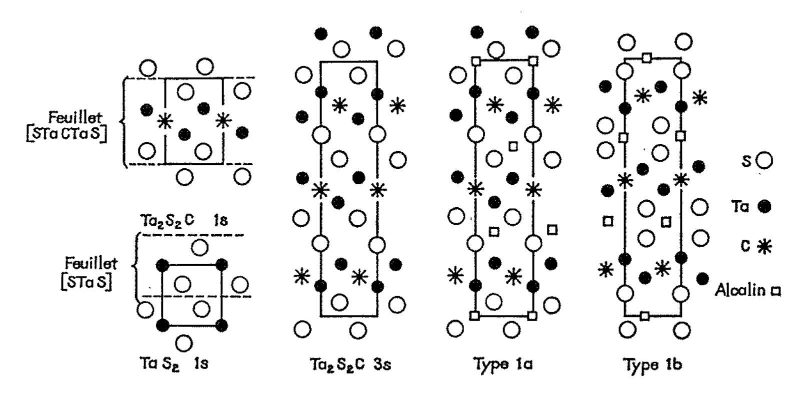


Fig. 1. — Types structuraux TaS_2, Ta_2S_2C et dérivés.

feuillet) et 3 *s* (répétition de trois feuillets décalés) sont connues. De même que dans TaS_2 (*fig.* 1), les feuillets doivent être liés les uns aux autres essentiellement par des interactions de Van der Waals. Il est alors probable que par le jeu d'insertions chimiques appropriées il soit possible de les écarter.

Les métaux alcalins ont été mis en œuvre sous la forme de solutions dans l'ammoniac liquide selon une technique décrite antérieurement [2]. Tous les échantillons préparés ont été chauffés à 260°C sous vide et ne contenaient pas d'ammoniac. Il s'agit de produits hygroscopiques dont la manipulation doit se faire sous atmosphère d'azote sec.

Les diagrammes de diffraction correspondent dans tous les cas à la structure 3 *s* : le paramètre *c* subit une expansion cependant que *a* est très peu affecté. Ceci est considéré comme l'indication d'une occupation par l'alcalin de positions entre feuillets Ta_2S_2C

successifs. Les limites des phases résultent d'une étude des variations paramétriques en fonction de la composition :

– Dans le cas du lithium une seule phase $Li_xTa_2S_2C$ est obtenue avec une limite supérieure $x = 1$. Il est difficile de préciser la limite inférieure car les paramètres tendent vers ceux de Ta_2S_2C pour les faibles valeurs de x. Elle se situe de toute manière au-dessous de $x = 0{,}30$;

– Deux phases $Na_xTa_2S_2C$ sont observées avec respectivement $0{,}10 < x < 0{,}70$ et $0{,}75 < x \leqq 1$;

– Les systèmes K, Rb et Cs-Ta_2S_2C présentent chacun une phase avec $0{,}12 < x < 0{,}86$ dans le cas du potassium, $0{,}30 < x < 0{,}84$ pour le rubidium et $0{,}35 < x < 0{,}70$ pour le césium.

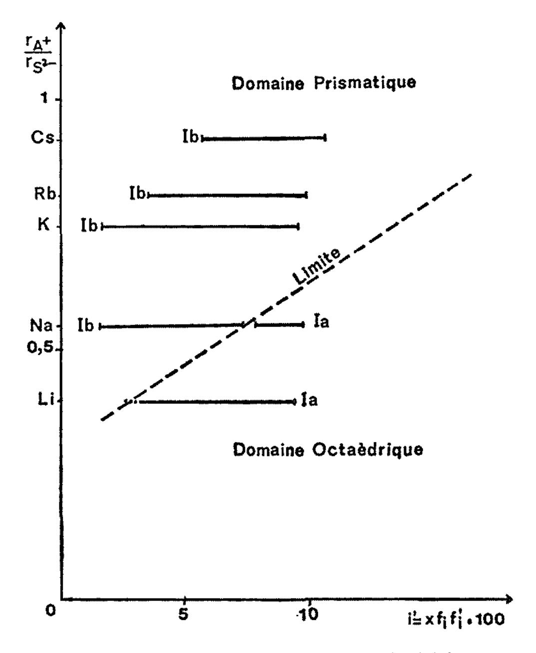


Fig. 2. — Position des phases $A_xTa_2S_2C$ sur le diagramme ionicité-structure des intercalaires.

Dans les composés intercalaires dérivés de sulfures lamellaires TS_2, nous avons montré que la coordinence adoptée par l'alcalin entre feuillets est octaédrique ou trigonale prismatique en fonction de trois facteurs : taille de l'alcalin, quantité insérée, nature de la liaison métal-soufre au sein des feuillets du réseau d'accueil. En portant le rapport $r\,A^+/r\,S^{--}$ en fonction de l'expression $i' = x.f_i.f'_i$, où x est la quantité insérée, f_i l'ionicité de la liaison alcalin-soufre et f'_i l'ionicité de la liaison T-S, une limite très nette a été obtenue entre domaines octaédrique et trigonal prismatique [(3), (4)]. La transposition de ce diagramme aux phases $A_xTa_2S_2C$ (*fig.* 2) suggère une coordinence octaédrique pour le lithium, trigonale prismatique pour le potassium, rubidium et césium, cependant que les deux phases $Na_xTa_2S_2C$ correspondraient aux deux possibilités. Ces hypothèses se trouvent également confortées par les variations $a = f(x)$ et $c = f(x)$. Dans une phase « prismatique » c décroît lorsque x augmente (phénomène que nous

avons associé à une attraction d'ordre électrique), alors que dans une phase « octaédrique » *c* augmente faiblement avec *x* ou demeure constant.

L'occupation par l'alcalin de sites octaédriques ou trigonaux prismatiques entre feuillets Ta_2S_2C conduit d'un point de vue structural à un nombre limité de possibilités que nous nous attachons à présent à vérifier sur la base de données cristallographiques.

Aucune phase de second stade n'a pu être observée dans les systèmes étudiés. Ces phases, avec occupation par l'alcalin d'un sur deux des espaces interfeuillets, apparaissent pour les faibles teneurs en alcalin. Elles minimisent les répulsions entre couches A^+. Leur absence peut correspondre au fait que le feuillet Ta_2S_2C, très épais, fait davantage écran entre les couches insérées A^+.

(*) Séance du 21 juillet 1975.

(1) O. Beckmann, H. Boller et H. Nowotny, *Monats. für Chem.*, 101, 1970, p. 945.
(2) J. Cousseau, L. Trichet et J. Rouxel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 872.
(3) L. Trichet, D. Jerome et J. Rouxel, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 1025.
(4) J. Rouxel, *J. Sol. State Chem.* (sous presse).
(5) A. Le Blanc-Soreau, M. Danot, L. Trichet et J. Rouxel, *Mat. Res. Bull.*, 9, 1974, p. 191.

Laboratoire de Chimie minérale A,
E. R. A. 472, *U. E. R. de Chimie,*
B. P. n° 1044,
44037 *Nantes Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Cristallochimie de quelques fluorohalogénures de* Sn^{II}. Note (*) de MM. **Abbas Lari-Lavassani, Claude Geneys, Serge Vilminot** et **Louis Cot,** présentée par M. Georges Champetier.

La préparation, les caractéristiques cristallographiques et le comportement thermique de six fluorohalogénures sont décrits. Ceux de formule SnXF semblent de structure $PbCl_2$.

Dans le cadre d'une étude générale des composés de Sn^{IV} [(1) et (2)] et Sn^{II} [(3) et (4)], nous avons réalisé la synthèse, puis la caractérisation cristallographique des fluorohalogénures de Sn^{II}.

Les données concernant l'existence d'halogénures mixtes de Sn^{II} sont limitées. Un travail récent (5) décrit la préparation de SnClI, SnBrI et Sn_2ClBr_3; SnClBr est obtenu par technique de haute pression (6).

Sans qu'aucune étude structurale soit faite, ces auteurs pensent que les composés SnXX', (X et X' = ion halogène), sont de type structural $PbCl_2$.

1. Fluorochlorures de Sn^{II}. — La méthode de préparation consiste en l'addition, goutte à goutte, d'acide fluorhydrique à 40 % dans une solution aqueuse d'étain commercial (dissous à 80°C).

La solution obtenue est ensuite portée à 0°C et les fluorochlorures précipitent. Suivant la quantité de HF ajoutée, on obtient soit SnClF, soit Sn_2ClF_3. La mise en évidence de l'une ou l'autre forme est faite par diffraction X et dosage des ions halogène.

Le premier, SnClF, cristallise sous forme d'aiguilles monocristallines. Une étude par Weissenberg montre l'existence d'un réseau orthorhombique. Les conditions d'extinction conduisent aux groupes d'espace P *n a m* ou P *n a* 2_1, du système orthorhombique. Les paramètres de maille affinés sont rassemblés dans le tableau I. La masse volumique conduit à un nombre de motifs par maille Z = 4.

Nous avons vérifié les données de Von G. Bergerhoff et L. Goost (7) pour le second, Sn_2ClF_3, tableau II. Il s'agit bien d'un composé de structure cubique, groupe d'espace P $2_1$3. Le paramètre est a = 7,803 (5) Å et le nombre de motifs par maille Z = 4.

2. Fluorobromures de Sn^{II}. — Dans ce cas nous avons isolé deux fluorohalogénures : SnBrF et Sn_3BrF_5. Pour chacun d'eux, nous avons adopté un processus de préparation particulier afin de les obtenir purs.

a. SnBrF. — A $SnBr_2$, dissous dans l'eau à 80°C, on ajoute goutte à goutte de l'acide fluorhydrique à 40 % jusqu'à avoir une solution claire. Le refroidissement de la solution conduit, au bout de quelques minutes, à la préparation d'un solide blanc. Il apparaît de fines aiguilles dont l'axe d'allongement est confondu avec l'axe cristallographique *c*. L'observation des différentes strates enregistrées en Weissenberg indique une symétrie orthorhombique. Les conditions d'extinction conduisent aux groupes d'espace P *n a m*

TABLEAU I

Constantes de maille des fluorohalogénures SnXF

Composé	Système-Groupe d'espace	*a* (Å)	*b* (Å)	*c* (Å)	β (°)	V (Å³)	Z
SnFF...........	Orthorhombique-P 2_1 2_1 2_1	15,42	4,74	10,28	–	751,3	16
	Monoclinique-C 2/*c*	13,46	4,92	13,86	109,5	865,2	16
SnClF...........	Orthorhombique-P *n a m* ou P *n a* 2_1	6,126 ± 0,002	10,135 ± 0,002	4,365 ± 0,001	–	271 ± 1	4
SnBrF...........	Orthorhombique-P *n a m* ou P *n a* 2_1	22,563 ± 0,005	14,934 ± 0,006	4,315 ± 0,006	–	1 455 ± 2	16

TABLEAU II

Constantes de maille des fluorohalogénures Sn_2XF_3

Composé	Système-Groupe d'espace	*a* (Å)	*b* (Å)	*c* (Å)	V (Å³)	Z
Sn_2ClF_3.........	Cubique-P 2_1 3	7,803 ± 0,005	–	–	475 ± 1	4
Sn_2IF_3..........	Orthorhombique-C 2 2 2, C *m m m*, C *m m* 2	13,464 ± 0,005	4,373 ± 0,006	9,419 ± 0,006	554 ± 1	4

TABLEAU III

Constantes de maille de Sn_3BrF_5

Composé	Système-Groupe d'espace	*a* (Å)	*b* (Å)	*c* (Å)	β (°)	V (Å³)	Z
Sn_3BrF_5.........	Monoclinique-P 2_1/*n*	4,282 ± 0,007	12,671 ± 0,007	12,718 ± 0,005	90,110 ± 0,005	690 ± 2	4

ou $P n a 2_1$. La masse volumique donne un nombre de motifs par maille Z = 16. Les paramètres sont consignés dans le tableau I.

b. Sn_3BrF_5. — Il peut être obtenu de deux façons : soit par fusion du mélange $5\,SnF_2$-$SnBr_2$, à 280°C, en atmosphère totalement inerte; soit à partir d'une solution de SnF_2, dissous dans un minimum d'eau à 80°C, à laquelle on ajoute l'acide bromhydrique. La précipitation se fait par refroidissement de la solution. La stœchiométrie est celle de la réaction :

$$3\,SnF_2 + HBr \rightarrow Sn_3BrF_5 + HF.$$

Ce composé cristallise dans le groupe d'espace $P\,2_1/n$ du système monoclinique. Les paramètres de maille sont conformes aux données de Donaldson et Puxley [8] tableau III.

3. Fluoroiodures de Sn^{II}. — Ces composés sont les plus difficiles à obtenir. Nous avons réussi à isoler deux fluoroiodures : SnIF et Sn_2IF_3; l'un et l'autre sont préparés à partir d'une solution aqueuse de SnF_2 dans laquelle on ajoute, goutte à goutte, de l'acide iodhydrique. Le premier précipité qui se forme est blanc, il s'agit de Sn_2IF_3. Si on continue à ajouter IH, on obtient un produit jaune qui est SnIF. Une trop grande quantité de IH conduit à la formation de SnI_2.

Nous n'avons pu obtenir de monocristal que pour Sn_2IF_3. Il s'agit de fines aiguilles dont l'axe d'allongement est l'axe cristallographique b. L'interprétation des enregistrements obtenus en chambre de Weissenberg conduit à l'existence d'un réseau orthorhombique. Les conditions d'existence des taches de diffraction correspondent aux groupes d'espace C 2 2 2, $C\,m\,m\,m$ ou $C\,m\,m\,2$. Les paramètres sont rassemblés dans le tableau II. La masse volumique déterminée par pycnométrie dans le benzène conduit à un nombre de motifs par maille Z = 4.

Les composés SnXF (X = Cl ou Br) semblent appartenir au type structural $PbCl_2$; ils ont le même groupe d'espace et des paramètres de maille très voisins. En tenant compte des remarques de J. Goodyear et coll. [9] sur la position des atomes X et Y des composés PbXY, chaque atome de Sn^{II} est lié à deux atomes de fluor et un atome de chlore aux cotes $z = \pm 1/4$, puis à un atome de fluor et deux atomes de chlore dans chaque plan adjacent. La structure détaillée est actuellement en cours sur monocristal.

Parfaitement secs, les fluorohalogénures de Sn^{II} sont stables à la température du laboratoire. En chauffant ils s'oxydent pour conduire à la formation de SnO_2. Les températures d'oxydation sont respectivement :

- pour SnXF : 200°C pour X = Cl, 110°C pour X = Br;
- pour Sn_2XF_3 : 250°C pour X = Cl, 170°C pour X = I;
- pour Sn_3BrF_5 : 220°C.

Dans une même série, la température de début d'oxydation diminue quand le rayon de l'halogène X augmente; par ailleurs les composés de formule Sn_2XF_3 sont plus stables que ceux de type SnXF.

(*) Séance du 21 juillet 1975.

(1) A. Lari-Lavassani, G. Jourdan, C. Avinens et L. Cot, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 193.
(2) J. Durand, J. L. Galigne et A. Lari-Lavassani, *J. Solid State Chem.*, 6 (2), 1976.

(3) A. LARI-LAVASSANI, G. JOURDAN, C. AVINENS et L. COT, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 307.

(4) A. LARI-LAVASSANI, L. COT, C. GENEYS et C. AVINENS, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 1211.

(5) N. A. SHESTAKOVA, E. M. MOROZ, V. S. GRIGOREVA et S. S. BATSANOV, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 16 (1), 1971, p. 10.

(6) S. S. BATSANOV, V. F. LYAKHOVA et E. M. MOROZ, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 16 (8), 1971, p. 1233.

(7) VON G. BERGERHOFF et L. GOOST, *Acta Cryst.*, B 30, 1974, p. 1362.

(8) J. D. DONALDSON et D. C. PUXLEY, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1972, p. 289.

(9) J. GOODYEAR, S. A. D. ALI et W. J. DUFFIN, *Acta Cryst.*, B 25, 1969, p. 796.

Laboratoire de Chimie minérale C,
ERA 314, *Chimie des Matériaux,*
Université des Sciences et Techniques du Languedoc,
place Eugène Bataillon,
34060 *Montpellier Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la formation de quelques titanates de structure ilménite par réaction de double décomposition.* Note (*) de MM. **Bernard Durand** et **Jacques M. Paris**, transmise par M. Georges Champetier.

Les métatitanates $MTiO_3$ de structure ilménite sont préparés à 450°C (M = Mg, Mn) 600°C (M = Co, Cd) et 700°C (M = Ni) par réaction de double décomposition entre le titanate de lithium Li_2TiO_3 et des chlorures fondus de métaux bivalents et de potassium. Dans les mêmes conditions, le sel de zinc conduit au titanate de zinc et de lithium $Li_2Ti_4Zn_3O_{12}$ de structure cubique du type spinelle. Avec les sels de cobalt et de nickel il apparaît à 400°C une phase intermédiaire lacunaire et métastable.

INTRODUCTION. — Dans le cadre des recherches de notre laboratoire concernant l'élaboration d'oxydes métalliques, nous avons examiné quelques possibilités de formation de telles phases par des réactions de double décomposition ([1]) qui peuvent se schématiser ainsi :

$$MO + M'X \rightarrow M'O + MX$$

Jusqu'à présent ces transformations avaient été réalisées principalement *à l'état solide*, soit entre des oxydes ([2]), soit entre des oxydes et des chalcogénures ([3]), soit encore entre des oxydes et des sels [([4]), ([5])].

Récemment nous avons montré l'intérêt de réaliser ces réactions de double décomposition entre un solide constitué par un oxyde mixte renfermant un métal alcalin et un liquide correspondant à *un sel fondu*. Ainsi des ferrites de métaux bivalents MFe_2O_4 se forment complètement dès 600°C par action de chlorures doubles de métaux bivalents fondus K_2MCl_4, sur le ferrite de lithium $LiFeO_2$ ([6]).

Dans la présente Note, nous nous proposons d'examiner le comportement du titanate de lithium Li_2TiO_3 vis-à-vis de sels doubles de métaux bivalents à l'état fondu, dans le but d'élaborer des titanates de structure ilménite.

PROTOCOLE OPÉRATOIRE. — Rappelons brièvement les caractéristiques essentielles de notre protocole opératoire décrit plus en détail par ailleurs [([1]), ([6]), ([7])].

Nous avons choisi des combinaisons entre les chlorures de métaux bivalents et le chlorure de potassium qui, tout en présentant une stabilité thermique convenable, offrent l'avantage de fondre à des températures ne dépassant pas 500°C.

Par ailleurs, il importe de traiter le mélange de titanate Li_2TiO_3 et de sel de métal bivalent, en l'absence d'air et d'humidité afin d'éviter la transformation du chlorure en oxyde; dans ce cas en effet, la réaction de double décomposition perd beaucoup d'intérêt puisqu'elle revient à faire réagir des oxydes entre eux.

Enfin un net excès de sel par rapport aux proportions stœchiométriques de la réaction de double décomposition est indispensable pour obtenir une transformation rapide et complète.

RÉSULTATS. — Dans le tableau nous rassemblons les conditions expérimentales et les caractéristiques des produits obtenus lors des différentes réactions de double décomposition. Nous constatons que les titanates $MTiO_3$ de structure ilménite se forment au bout de 48 h de traitement à des températures comprises entre 450 et 700°C selon :

$$Li_2TiO_3 + (2\,KCl - MCl_2) \rightarrow MTiO_3 + 2\,KCl + 2\,LiCl,$$

avec M = Co, Ni, Mn, Mg, Cd.

Notons que le titanate de lithium réagit dès 400°C avec les chlorures fondus de magnésium et de manganèse pour conduire directement aux titanates $MgTiO_3$ et $MnTiO_3$ constitués par des cristallites de petites tailles et particulièrement réactifs.

Ainsi, chauffé à l'air à 700°C, le titanate $MnTiO_3$ obtenu dans ces conditions se décompose par oxydation du manganèse, tandis que la même phase mieux cristallisée lorsqu'elle est préparée à 600°C résiste à un tel traitement.

TABLEAU

Conditions expérimentales		Composition des phases ilménite $MTiO_3$ obtenues			
		% Ti		% M^{2+}	
Combinaison saline utilisée	Température de réaction (°C)	trouvé	calculé	trouvé	calculé
K_2CoCl_4, F 436°C ([11])...	600	31,0	30,9	38,0	38,1
K_2NiCl_4, F 502°C ([12])....	700	31,0	31,0	37,9	38,0
2 KCl − $MnCl_2$, eutectique F 420°C ([13])...........	450	32,0	31,8	36,2	36,4
K_2MgCl_4 F 433°C ([14])...	450	39,6	39,8	20,0	20,2
2 KCl − $CdCl_2$ eutectique, F 382°C ([15])..........	600	22,8	23,6	–	–

Remarquons également que, du fait que le titanate de cadmium se forme à 600°C, il cristallise dans le réseau du type ilménite, variété stable jusqu'à 800°C, température à laquelle il se transforme en réseau du type pérovskite.

Quant aux chlorures de cobalt et de nickel ils réagissent aussi avec le titanate de lithium à des températures voisines de 400°C mais conduisent à des phases métastables et lacunaires.

Avec le sel de cobalt K_2CoCl_4, il se forme un titanate de cobalt et de lithium de structure cubique lacunaire du type spinelle selon

$$4\,Li_2TiO_3 + (3+x)\,K_2CoCl_4 \rightarrow [(Ti_4Li_{1-x}Co\square_x)\,Li_{1-x}Co_{2+x}]O_{12} + 2(3+x)\,KCl + 2(3+x)\,LiCl.$$

Une étude plus détaillée décrite par ailleurs [([1]), ([7])] nous a montré que le taux de substitution x du lithium par le cobalt dépendait des conditions opératoires; de plus nous avons constaté que cette phase intermédiaire métastable se transformait par chauffage à des températures comprises entre 450 et 600°C selon

$$[(Ti_4Li_{1-x}Co\square_x)\,Li_{1-x}Co_{2+x}]O_{12} \rightarrow (1-x)\,Li_2Ti_4Co_3O_{12} + 4x\,CoTiO_3.$$

C'est précisément à l'apparition de cette combinaison intermédiaire, qu'il faut attribuer le fait que le titanate de cobalt $CoTiO_3$ ne se forme pas complètement avant 600°C, lors des réactions de double décomposition envisagées en 48 h.

Le titanate de lithium réagit à des températures voisines de 500°C avec le chlorure K_2NiCl_4, pour conduire à une combinaison colorée en vert, renfermant encore du lithium et cristallisant dans un système très voisin de celui du titanate Li_2TiO_3. Par chauffage à des températures égales ou supérieures à 600°C ce produit se transforme en un mélange de deux titanates Li_2TiO_3 et $NiTiO_3$ coloré en jaune. Ce comportement pourrait s'expliquer par la formation d'une phase lacunaire métastable selon

$$Li_2TiO_3 + x\,K_2\,NiCl_4 \rightarrow [Li_{2(1-x)}\,Ni_x\square_x\,Ti]\,O_3 + 2x\,KCl + 2x\,LiCl$$

et sa décomposition selon

$$[Li_{2(1-x)}\,Ni_x\,\square_x\,Ti]\,O_3 \rightarrow x\,NiTiO_3 + (1-x)\,Li_2\,TiO_3.$$

Ici encore la formation complète du titanate $NiTiO_3$ à 700°C seulement doit être imputée à l'apparition d'une phase lacunaire métastable.

Enfin le chlorure double de zinc K_2ZnCl_4 (F 446°C) réagit dès 450°C avec le titanate Li_2TiO_3, mais conduit à un titanate de lithium et de zinc cristallisant dans un réseau de symétrie cubique du type spinelle [8] selon

$$3\,K_2\,Zn\,Cl_4 + 4\,Li_2TiO_3 \quad \rightarrow \quad [(Ti_4Li_2)\,Zn_3]\,O_{12} \; + \; 6\,Li\,Cl + 6\,KCl.$$

Tout traitement réalisé à des températures supérieures ne permet pas de substituer des proportions plus importantes de lithium par le zinc en raison de la forte affinité des ions Zn^{2+} pour les sites tétraédriques.

CONCLUSIONS. — En définitive par réaction de titanate Li_2TiO_3 sur des chlorures de métaux bivalents et de potassium fondus, les titanates de structure ilménite

$$MTiO_3\ (M = Co, Ni, Mg, Mn, Cd)$$

se forment à des températures comprises entre 450 et 700°C.

De telles transformations diffèrent entre elles essentiellement par la nature des ions bivalents mis en jeu. Certaines d'entre elles conduisent directement au titanate $MTiO_3$, comme nous l'avons constaté à propos du magnésium et du manganèse. Pour d'autres, des phases intermédiaires lacunaires et métastables apparaissent dans le cas du nickel et du cobalt.

Enfin la forte préférence des ions Zn^{2+} pour les sites tétraédriques entraîne la formation d'un titanate de lithium et de zinc.

Par ailleurs, il convient de souligner quelques avantages de telles réactions de double décomposition entre l'oxyde solide Li_2TiO_3 et des sels fondus pour l'élaboration des titanates de métaux bivalents. Une telle méthode se révèle moins laborieuse que celle consistant à faire réagir les oxydes entre eux; elle conduit également à des phases plus homogènes.

Lors de la pyrolyse à l'air de complexes mixtes de titane et de métaux bivalents tels que des oxalates ([9]) ou des tartrates ([10]), l'oxydation de certains ions tels que le cobalt ou le manganèse provoquait la formation d'oxydes Co_3O_4 et Mn_2O_3 à côté des titanates $CoTiO_3$ et $MnTiO_3$.

Lors des réactions de double décomposition, un tel phénomène peut être évité puisque les traitements thermiques effectués en l'absence d'air permettent de conserver à l'état divalent des ions oxydables comme Co^{2+} et Mn^{2+}.

(*) Séance du 4 août 1975.

([1]) B. DURAND, *Thèse*, Lyon, 1975.
([2]) J. BENARD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1946, p. 511.
([3]) V. LEUTE, *Reactivity of Solids* (6th *Symposium on the Reactivity of Solids*, Wiley Interscience, 1968, p. 605).
([4]) J. C. JOUBERT, G. BERTHET et E. F. BERTAUT, *Problems in Nonstoichiometry*, édité par A. Rabenau, North Holland Publ. Co., 1970, p. 179.
([5]) D. G. WICKHAM, *Mat. Res. Bull.*, 7, 1972, p. 339.
([6]) B. DURAND et J. M. PARIS, (à paraître dans *Mat. Res. Bull.* 10, juillet 1975).
([7]) B. DURAND et J. M. PARIS, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1557.
([8]) M. C. CHAUSSY, H. VINCENT et J. C. JOUBERT, *Bull. chim. Soc. Fr.*, 1966, p. 198.
([9]) W. S. CLABAUGH, E. M. SWIGGARD et R. GILCHRIST, *J. Research Nat. Bur. Standards*, 56, 1956, p. 289.
([10]) Y. SAIKALI et J. M. PARIS, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1041.
([11]) H. J. SEIFERT, *Z. anorg. allgm. chem.*, 307, 1951, p. 137.
([12]) I. N. BELYAEV, D. S. LESNYKH et I. G. EIKHENBAUM, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 15, (3), 1970, p. 430.
([13]) H. J. SEIFERT et F. W. KOKNAT, *Z. anorg. allgm. chem.*, 341, 1965, p. 269.
([14]) W. KLEMM, K. BAYERS-DORFER et J. ORYSCHKEWITSCH, *Z. anorg. allgm. chem.*, 256, 1948, p. 25.
([15]) H. BRAND, *Neues Jahrb. Min. B. B.*, 32, 1911, p. 627.

Laboratoire de Chimie Minérale,
UER de Chimie-Biochimie,
Université de Lyon-I,
43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69621 *Villeurbanne.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Déiodation sélective de composés aromatiques polyiodés par action du zinc en milieu acétique ou de l'aluminium en milieu alcalin.* Note (*) de MM. **Gilbert Goulette**, **Bernard Gaux** et **Philippe Le Henaff**, présentée par M. Georges Champetier.

L'action du zinc en milieu acétique ou de l'aluminium en milieu aqueux alcalin sur des composés aromatiques polyiodés, conduit à des composés bien définis, partiellement ou totalement déiodés suivant les conditions opératoires.

On met en évidence une différence de site de déiodation suivant la nature du milieu et du réducteur utilisé.

Le zinc peut être utilisé pour provoquer des déshalogénations, soit en série aliphatique (1), soit en série aromatique [(2), (3)].

L'aluminium est également susceptible de provoquer les mêmes réactions de réduction que le zinc ou le fer; à notre connaissance, cependant, il n'existe pas d'exemples dans la littérature de réaction de déiodation de composés aromatiques provoquée par l'aluminium métallique réagissant en milieu alcalin. Un travail précédent (4) ayant montré que $LiAlH_4$ peut déioder partiellement les dérivés aromatiques iodés, nous avons voulu vérifier si le zinc en milieu acétique ou l'aluminium en milieu alcalin conduisent à des résultats similaires et s'il existe un site privilégié de déshalogénation suivant la nature du milieu et du réducteur utilisé.

PARTIE THÉORIQUE. — 1. *Résultats généraux.* — L'action de ces deux réducteurs a été étudiée sur les composés aromatiques iodés suivant :

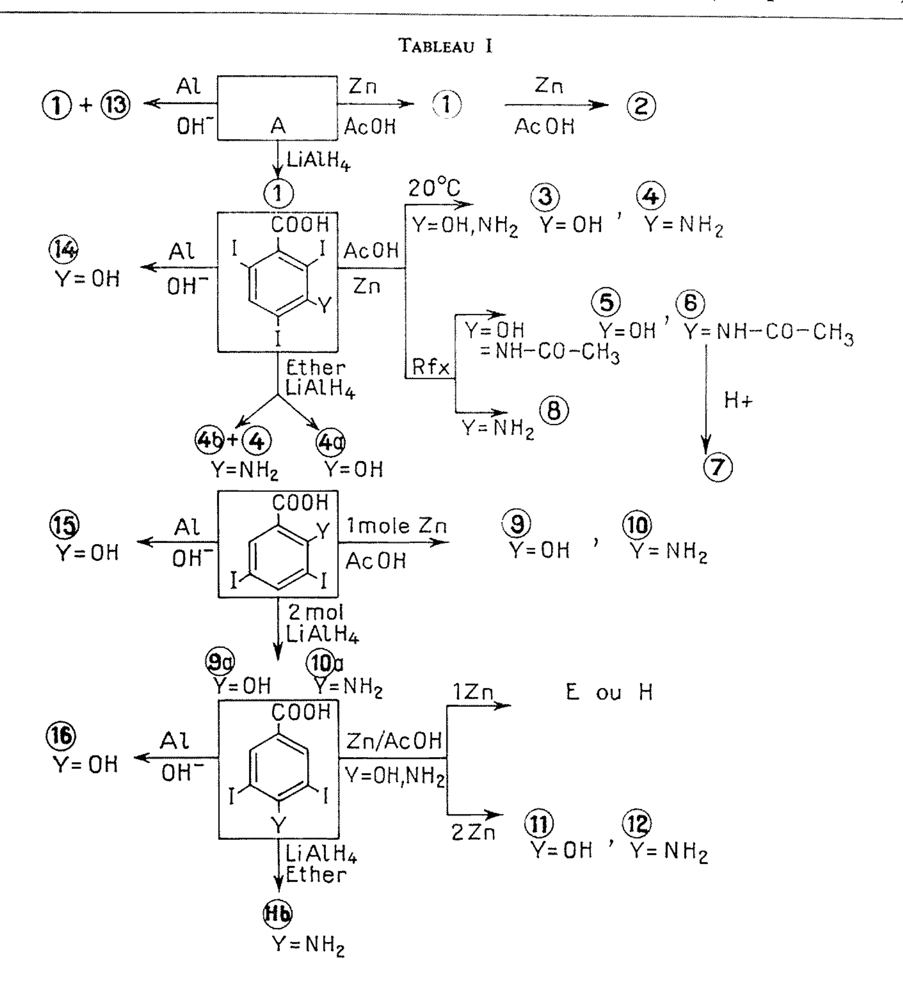
	Réactant
Triiodo-2.4.6 phénol	A
Acide triiodo-2.4.6 hydroxy-3 benzoïque	B
Acide triiodo-2.4.6 amino-3 benzoïque	C
Acide triiodo-2.4.6 acétamido-3 benzoïque	D
Acide diiodo-3.5 hydroxy-2 benzoïque	E
Acide diiodo-3.5 amino-2 benzoïque	F
Acide diiodo-3.5 hydroxy-4 benzoïque	G
Acide diiodo-3.5 amino-4 benzoïque	H

Le tableau I résume les résultats obtenus avec le zinc et l'aluminium sur les différents composés iodés et les compare avec ceux déjà obtenus par nous-mêmes dans le cas de $LiAlH_4$ (4). La structure des composés isolés résulte d'une interprétation des spectres de RMN. L'examen des différents résultats appelle les commentaires suivants :

— Le zinc en milieu acide ou l'aluminium en milieu alcalin laissent intacts les groupes carboxyliques présents dans la molécule, contrairement à $LiAlH_4$ qui, à la fois, déshalogène le noyau aromatique et réduit la fonction acide en fonction alcool.

— Il faut noter, quant au site de déiodation, une similitude certaine entre le groupe « Zn + AcOH » et $LiAlH_4$, et une différence nette entre ce groupe et l'aluminium en milieu alcalin. Le premier groupe de réducteurs a tendance à favoriser le départ de l'atome d'iode le plus comprimé stériquement, alors que l'action de l'aluminium concerne le site le plus dégagé. Toutefois, il n'est pas exclu dans ce dernier cas, que ce soit les formes ionisées

TABLEAU I



des substituants hydroxy et carboxy qui puissent contribuer à cette orientation privilégiée. Nos essais en milieu alcalin ne sont pas assez nombreux pour pouvoir tirer des conclusions plus précises.

— L'aluminium en milieu alcalin apparaît comme un agent déiodant plus actif car il conduit le plus souvent à une déiodation totale, contrairement au zinc ou à $LiAlH_4$ qui permettent des déshalogénations progressives et relativement sélectives, suivant les conditions opératoires retenues.

— Lors de la réduction par le zinc en milieu acétique des composés carboxyliques iodés renfermant un groupe amino, on note l'apparition de réactions secondaires; d'une part, acétylation du groupe amino dans le cas du réactant C, et d'autre part formation d'un complexe de zinc de type chélate, dans le cas du réactant F.

— Enfin, signalons que l'action du zinc en milieu acétique sur le réactant A conduit au diiodo-2.4 phénol avec un rendement quasi quantitatif. Ce moyen de réduction peut être un procédé de choix pour obtenir aisément le diiodo-2.4 phénol avec une bonne pureté et un excellent rendement. L'usage du zinc est d'ailleurs préférable à celui de $LiAlH_4$, réactif que nous préconisions dans notre travail précédent.

1 — Diiodo 2-4 phénol; **2** — Iodo-4 phénol;
3 — Acide diiodo-4.6 hydroxy-3 benzoïque;
4 — Acide diiodo-4.6 amino-3 benzoïque;
5 — Acide iodo-6 hydroxy-3 benzoïque;
6 — Acide iodo-6 acétamido-3 benzoïque;
7 — Acide iodo-6 amino-3 benzoïque;
8 — Acide acétamido-3 benzoïque;
9 — Acide iodo-5 hydroxy-2 benzoïque;
10 — Acide iodo-5 amino-2 benzoïque;
11 — Acide iodo-3 hydroxy-4 benzoïque;
12 — Acide iodo-3 amino-4 benzoïque;
13 — Diiodo 2-6 phénol;
14 — Acide diiodo 2-6 hydroxy-3 benzoïque;
15 — Acide hydroxy-2 benzoïque;
16 — Acide hydroxy-4 benzoïque;
4 *a* — Alcool diiodo 4-6 hydroxy-3 benzylique;
4 *b* — Alcool diiodo 4-6 amino-3 benzylique;
9 *a* — Alcool diiodo 3-5 hydroxy-2 benzylique;
10 *a* — Alcool diiodo 3-5 amino-2 benzylique;
H *b* — Alcool diiodo 3-5 amino-4 benzylique.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Les points de fusion sont pris au banc KOFLER. Les spectres de RMN ont été enregistrés sur un appareil « Varian » A 60. Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur un appareil « Perkin-Elmer » 457. Les microanalyses élémentaires ont donné des résultats en accord avec les pourcentages théoriques. Le dosage de l'iode est effectué suivant la référence ([5]).

Composés 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11, 12. — Dans 100 cm³ d'acide acétique, on dissout 0,01 mole de réactant et ajoute la quantité nécessaire de zinc en poudre; en maintient sous agitation à la température choisie pendant le temps de contact nécessaire (*voir* tableau II). Généralement, on élimine par filtration un précipité d'acétate de zinc

TABLEAU II

Réactants	Solvant (10 cm³)	[Réactif / Réactant]	t (°C)	Temps (h)	Produits obtenus	Rdt %	F (°C)
A.........	AcOH	1 (Zn)	95	2	1	92	68 (EtOH 20)
	AcOH	4 (Zn)	95	2	2	53	93 (H_2O)
	H_2O/OH^-	2 (Al)	100	3	13	35	50 (H_2O)
B.........	AcOH	2 (Zn)	25	48	3	35	230 (Bz)
	AcOH	2 (Zn)	110	3	5	42	194 (toluène)
	H_2O/OH^-	2 (Al)	100	4	14	14	174 (toluène)
C.........	AcOH	2 (Zn)	25	48	4	28	244 (Bz)
	AcOH	4 (Zn)	110	3	8	43	245 (EtOH20)
D.........	AcOH	1 (Zn)	95	4	6	22	265
6.........	H_2O/H^+		100	0,5	7	20	224
E.........	$AcOH/H_2O$	1 (Zn)	110	5	9	54	204 (toluène)
	H_2O/OH^-	4 (Al)	100	4	15	61	159 (Bz)
F.........	AcOH	2 (Zn)	110	2	10	94	225 (Bz)
	AcOH	4 (Zn)	110	4	11	35	173 (toluène)
G.........	H_2O/OH^-	6 (Al)	100	4	16	36	213 (Bz)
H.........	AcOH	4 (Zn)	110	5	12	46	205 (Bz)

puis on concentre au 1/5, ajoute 200 cm^3 d'eau et essore les cristaux obtenus. On recristallise dans le solvant approprié.

Remarques : composé 2. — Après concentration au 1/5, on extrait le précipité par 3×300 cm^3 d'éther. La solution éthérée est lavée successivement à l'aide d'une solution de bisulfite de sodium puis de bicarbonate de sodium, séchée sur $CaCl_2$ et chassée sous vide. On recristallise le composé 2 dans l'eau.

Composé 10. — En cours de réaction, il se forme un complexe de zinc de type chélate qui précipite.

I COO$^\ominus$ $^\ominus$OOC I

Zn^{2+}

$\bar{N}H_2$ $\bar{N}H_2$

F > 280°C
νNH_2 : 3120-3280 cm^{-1}
νCOO^- : 1580 cm^{-1}

On essore le précipité rose qui est dissout à chaud dans une solution de soude à 10 % et le filtrat est acidifié à pH 3 par HCl dilué. Le précipité formé est extrait par 3×300 cm^3 d'éther. La phase éthérée est lavée à l'eau, séchée sur $CaCl_2$ et chassée. On obtient des cristaux brun-clair.

Composé 7. — Le composé 6 est hydrolysé en milieu sulfurique pendant 30 minutes.

Composés 13, 14, 15, 16. — On dissout 0,01 mole de réactant dans 100 cm^3 d'eau contenant 0,1 mole de soude et on ajoute la quantité nécessaire de poudre d'aluminium. On maintient sous agitation à la température choisie pendant le temps de contact nécessaire (*voir* tableau [I). On élimine par centrifugation un précipité de $Al(OH)_3$ et acidifie la solution par HCl. S'il est nécessaire la solution est concentrée, puis on essore les cristaux obtenus.

Remarque. — Le composé 13 est purifié par entraînement à la vapeur d'eau. L'interprétation des spectres de RMN révèle que ce composé est essentiellement un mélange de diiodo-2.6 phénol (80 %) et de diiodo-2.4 phénol (20 %).

(*) Séance du 26 mai 1975.

(1) W. M. SCHUBERT, B. S. RABINOVITCH, N. R. LARSON et V. A. SIMS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 4590.
(2) M. KOHN et L. STEINER, *J. Org. Chem.*, 12, 1947, p. 30.
(3) J. F. TILNET-BASSET, *Chem. Indus.*, 16, 1965, p. 693.
(4) B. GAUX et PH. LE HENAFF, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 505.
(5) B. GAUX et PH. LE HENAFF, *Chim. Anal.*, 53, 1971, p. 26-30.

Laboratoire de Chimie organique approfondie,
Faculté de Technologie,
B. P. n° 6043,
45017 *Orléans La Source.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction électrochimique de pyrido* [2.3-*b*] *pyrazines.*

Note (*) de MM. **Joseph Armand**, **Khaled Chekir**, **Jean Pinson** et Mlle **Nicole Vinot**, présentée par M. Georges Champetier.

La réduction électrochimique de diverses pyrido [2.3-*b*] pyrazines en milieu hydroorganique alcalin fournit des dihydro-1.4 pyridopyrazines, trop oxydables pour pouvoir être isolées. Ces dérivés subissent des transpositions aboutissant à des dérivés dihydro-1.2 (ou 3.4) et des tétrahydro-5.6.7.8.

Dans le cas des pyridopyrazines bromées en position 7, le dérivé dihydro-1.4 perd Br^- en milieu alcalin.

Poursuivant nos études concernant la réduction électrochimique en milieu hydroorganique de composés possédant l'enchaînement —N=C—C=N— [(1), (2)] nous avons examiné le comportement des composés **1**, **2**, **3**, **4**, **5**, **6**.

R1 3 4 N 5 N 6 7 X R2 2 N 1 8

1 $R_1 = R_2 = C_6H_5$, $X = H$;
2 $R_1 = C_6H_5$, $R_2 = X = H$;
3 $R_1 = R_2 = CH_3$, $X = H$;
4 $R_1 = R_2 = C_6H_5$, $X = Br$;
5 $R_1 = C_6H_5$, $R_2 = H$, $X = Br$;
6 $R_1 = R_2 = CH_3$, $X = Br$.

A. Polarographie et électrolyse des composés **1**, **2** et **3**. — 1. *Résultats.* — Les trois composés présentent entre pH 1 et pH 13 une vague de $2\mathcal{F}$ de $E_{1/2}$ variant avec le pH (tableau).

Tableau

$-E_{1/2} = f(\text{pH})$

pH	1	3	5	7	9	11	13
1	0,16	0,30	0,44	0,58	0,71	0,85	0,99
2	0,16	0,30	0,44	0,58	0,71	0,85	0,99
3	0,22	0,36	0,50	0,64	0,77	0,92	1,06
4	0,15	0,28	0,42	0,55	0,68	0,82	0,95
5	0,15	0,29	0,43	0,58	0,72	0,86	1
6	0,22	0,36	0,50	0,63	0,77	0,90	1,04

En milieu acide et neutre, des polarogrammes tracés en cours d'électrolyses en solutions diluées montrent que les trois composés fournissent un dérivé dihydro-1.4 très oxydable. Ce dérivé dihydro-1.4 s'isomérise très lentement dans le cas de **1** et **2**, par contre dans le cas de **3** la vitesse d'isomérisation est rapide et l'on obtient la dihydro-1.2 (ou 3.4) diméthyl-2.3 pyrido [2.3-*b*] pyrazine **7**. Ce composé a été préparé par électrolyse en milieu alcalin (*cf.* plus loin).

En milieu alcalin (NaOH N/10), des électrolyses en solutions diluées de **1**, **2** et **3** fournissent le dérivé dihydro-1.4 correspondant; celui-ci s'isomérise rapidement. Dans le cas de **1** on obtient à pH 12,5 ($C = 2.10^{-3}$ M; 80 % CH_3OH; E =—1, 1V) un mélange de dihydro-1.2 (ou 3.4) diphényl-2.3 pyrido [2.3-*b*] pyrazine **8** et de tétrahydro-5.6.7.8 méthoxy-6 diphényl-2.3 pyrido [2.3-*b*] pyrazine **9** dans la proportion 50-50. **8** et **9** ont été obtenus par électrolyse préparative de 1g de **1** contenu dans 200 ml de solution (CH_3OH 80 %; NaOH N/10; E=—1, 1V). Après passage de 2 $\mathscr{F}$, on arrête l'électrolyse (effectuée sous argon) et on verse la solution contenant un solide en suspension dans 800 ml d'eau : le précipité obtenu est lavé à l'eau et séché sur P_2O_5 (poids 970 mg) : il s'agit d'un mélange de **8** et **9** en proportions voisines. Un lavage à froid du solide obtenu par un mélange eau-méthanol 20-80 permet d'obtenir **8** (F 208°) et **9** (F 200°, dec.) purs (**9** étant insoluble).

Dans le cas de **2** l'isomérisation du dérivé dihydro-1.4 fournit uniquement la tétrahydro-5.6.7.8 méthoxy-6 phényl-3 pyrido [2.3-*b*] pyrazine **10** : l'électrolyse préparative sur 1g de **2** (CH_3OH 70 %; pH=12,4; E=—1, 1V) fournit 0,6g de **10** (F 183°).

L'utilisation de C_2H_5OH à la place de CH_3OH comme cosolvant permet d'obtenir la tétrahydro-5.6.7.8 éthoxy-6 phényl-3 pyrido [2.3-*b*] pyrazine **11** (F 165°).

Dans des conditions voisines, **3** conduit à un mélange de **7** et de tétrahydro-5.6.7.8 méthoxy-6 diméthyl-2.3 pyrido [2.3-*b*] pyrazine **12** dans la proportion 85-15 comme le montre le spectre de RMN du solide obtenu après électrolyse de 1g de **3** (CH_3OH 80 %; NaOH N/5; E=—1, 2V). Le solide est dissous dans du benzène; l'addition de cyclohexane fournit 250 mg de **7** (F 106°).

2. *Mécanisme de réduction.* — Comme il est connu que dans certains hétérocycles il y a addition facile de ROH sur une liaison C=N [3], nous pensons que le schéma ci-dessous est compatible avec les résultats obtenus :

La proportion de dérivé dihydro (A) par rapport au dérivé tétrahydro (B) dépendrait du milieu (pH, tampon, cosolvant) et de R_1 et R_2. On peut noter que si l'isomérisation des dérivés dihydro-1.4 en dérivés —1.2 ou — 3.4 est déjà connue [2], la transformation dihydro-1.4 → dihydro-5.6 est d'un type tout à fait nouveau à notre connaissance. La formation de cette dihydro-5.6 pourrait également être expliquée en supposant que le dérivé dihydro-1.4 réduit une molécule de la pyrazine initiale en position — 5.6.

B. Polarographie et électrolyse des composés **4**, **5** et **6**. — Entre PH 1 et pH 13 les trois composés présentent une vague de 2 $\mathcal{F}$ de $E_{1/2}$ variant avec le pH (tableau).

Des électrolyses en solutions diluées de **4** et **5** en milieu acide ou neutre fournissent le dérivé dihydro-1.4 (très oxydable) qui se transforme très lentement, par contre en milieu alcalin il y a départ de Br^- et on obtient des résultats identiques à ceux observés avec **1** et **2**. Les électrolyses préparatives en milieu alcalin dans des conditions analogues à celles employées pour **1** et **2** fournissent les mêmes composés dans les mêmes proportions.

Le composé **6** se conduit en milieu alcalin comme **4** et **5**, par contre en milieu acide et neutre le dérivé dihydro-1.4 se transforme essentiellement en dérivé dihydro-1.2 (ou 3.4). Ainsi, une électrolyse préparative sur 2g de **6** à pH 7,29 (CH_3OH 50 %; E=—0,8V) permet d'obtenir 0,6g de dihydro-1,2 (ou 3.4) diméthyl-2.3 bromo-7 pyrido [2.3-*b*] pyrazine **13** (F 160°, dec.).

Le schéma suivant est compatible avec les résultats obtenus :

R1 N N R2 N Br 2e⁻ + 2H⁺ R1 H N N R2 N H Br k1 Br⁻+ H⁺ + R1 N N R2 N k2 R1 N N R2 H N H Br (ou Dihydro-3,4)

Schéma 1

k_1 et k_2 dépendent de R_1, R_2 et du milieu. On peut également envisager que le départ de Br^- provienne de l'attaque de la pyrazine par une molécule de dihydro-1.4.

En conclusion, la réduction électrochimique a permis d'obtenir des produits de réduction non décrits jusque là et différents de ceux obtenus en utilisant $LiAlH_4$ (4). De plus, nous avons pu mettre en évidence des réactions chimiques intéressantes des dihydro-1.4 pyrazines.

Notons également que la réduction électrochimique de la diphényl-2.3 pyrido [3.4-*b*] pyrazine **14** fournit le dérivé dihydro-1.4 qui s'isomérise uniquement en dérivé dihydro-1.2 (ou 3.4) **15** (F 247°) : ce dernier a été obtenu par électrolyse préparative sur 1g de **14** (CH_3OH 75 %; NaOH N/10; E=—1,15V) Rdt 90 %.

(*) Séance du 7 juillet 1975.

(1) J. Pinson, J.-P. M'Packo, N. Vinot, J. Armand et Ph. Bassinet, *Can. J. Chem*, 50, (10), 1972, p. 1581.
(2) J. Armand, K. Chekir et J. Pinson, *Can. J. Chem.*, 52, (23), 1974, p. 3971.
(3) A. Albert et J. J. McCormack, *J. Chem. Soc.*, 1966, p. 1117.
(4) N. Vinot et P. Maitte, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 3100.

Laboratoire de Physico-chimie des solutions,
Laboratoire de Chimie des hétérocycles,
Université de Paris VI, Bât. F,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Dérivés bicycliques de la (−)-p-menthanone-2 et de la (−)-p-menthanone-3*. Note (*) de MM. **Claude Metge** et **Charles Bertrand**, présentée par M. Georges Champetier.

Les produits d'addition des dérivés formylés des deux *p*-menthanones naturelles sur la méthyl vinyl cétone sont cyclisés d'après la méthode de Robinson. Les trois carbonyles sont susceptibles de participer à la cyclisation pour donner des δ-dicétones, octalones, spirodicétones ou cétone pontée dont les proportions varient en fonction du pH du milieu.

Plusieurs auteurs [(1), (2), (3)] ont utilisé les formyl-2 cétones en vue d'une « annellation de Robinson ». Nous avons appliqué leur méthode à la (1 R, 4 S)-(−)-*p*-menthanone-3 I et à la (1 S, 4 S)-(−)-*p*-menthanone-2 I′ (*fig.* 1) dans le but d'orienter l'addition de ces cétones sur la méthyl vinyl cétone et d'étudier le comportement des trois carbonyles au cours de réactions de cyclisation.

I II III e,a

I′ II′ III′ e,a

Fig. 1

Produits d'addition. — L'addition directe de I ou de I′ sur la méthyl vinyl cétone [(4), (5)], met en jeu le proton le plus mobile porté respectivement par le C_4 ou le C_3. Par contre le passage par l'intermédiaire de la (1 R, 4 S)-(+)-formyl-2-*p*-menthanone-3 II ou de la (1 S, 4 R)-(+)-formyl-3-*p*-menthanone-2 II′ (6) se traduit exclusivement par la participation des protons du C_2 (II) ou du C_3 (II′) (*fig.* 1).

Ainsi à partir de chaque cétone terpénique avons-nous obtenu deux diastéréoisomères : III *e* (50 %), III *a* (50 %) dérivés de II : formyl-2 (butyloxo-3)-2-*p*-menthanone-3 (E (°C/mm Hg) = 150/5, Rdt = 90 %) et III′ *e* (35 %), III′ *a* (65 %) dérivés de II′ : formyl-3 (butyloxo-3)-3-*p*-menthanone-2 (E (°C/mm Hg) = 155/5, Rdt = 85 %) (*fig.* 1).

Chacun de ces quatre composés présente en RMN : un singulet (3 H) à $2,05.10^{-6}$: Me en α du C=O de la chaîne latérale et un singulet (1 H) à $9,73.10^{-6}$: proton aldéhydique. Le déblindage créé par $-C\begin{smallmatrix}O\\H\end{smallmatrix}$ axial montre que III *e* : Me 7 = $1,23.10^{-6}$ et III′ *e* : Me 9 et 10 = 0,98 et $1,21.10^{-6}$ présentent la chaîne butyloxo équatoriale alors que III *a* : Me 7 = 1.10^{-6} et III′ *a* : Me 9 et 10 = $0,98.10^{-6}$ présentent cette chaîne axiale.

Déformylation et cyclisation. — III (*e a*) d'une part et III′ (*e a*) d'autre part sont soumis à l'un des deux traitements suivants :

– distillation lente en présence de pastilles de potasse,

– chauffage, à reflux du benzène, en présence d'acide *p*-toluène sulfonique.

Ces deux procédés conduisent aux mêmes dérivés (Rdt = 75 %) (*fig.* 2) mais dans des proportions différentes :

A partir de :	δ-dicétones		octalones		spiro-dicétone	cétone pontée
III (*e a*) 50/50	IV *e*	IV *a*	V *e*	V *a*	VI	
Milieu basique	30 %	15 %	20 %	25 %	10 %	
Milieu acide	10 %	2 %	40 %	3 %	45 %	
E (°C/mm Hg)	$101/_4$		$117/_4$		$130/_2$	
A partir de :						
III′ (*e a*) 35/65	IV′ *e*	IV′ *a*	V′ *e*	V′ *a*	VI′	VII′
Milieu basique	20 %	30 %	15 %	27 %	3 %	5 %
Milieu acide	5 %	2 %	30 %	8 %	30 %	25 %
E (°C/mm Hg)	$103/_4$		$120/_4$		$132/_2$	$128/_2$

Les diastéréoisomères sont séparés par CPV sur colonne de cyanosilicone (V *e* cristallise : F (°C) = 39).

Identification des divers composés. — *δ-dicétones* IV *e*, IV *a*; IV′ *e*, IV′ *a*. — Nous notons en RMN la disparition du signal du proton aldéhydique, la présence du singulet O=C(–)–CH_3 à $2,03.10^{-6}$ et le retour des signaux du Me 7 : $1,02.10^{-6}$ (IV *e*, IV *a*) et des Me de l'*i* Pr : $0,95.10^{-6}$ (IV′ *e*, IV′ *a*) à leur position occupée dans I et I′. Il y a donc eu déformylation pour donner des δ-dicétones (ν C=O 1 720 et 1 705 cm^{-1}).

Octalones V *e*, V *a*, V′ *e*, V′ *a*. — Les spectres infrarouges (ν C=O 1 675 cm^{-1}, ν C=C 1 622 cm^{-1}), ultraviolet ($n \rightarrow \pi^*$: λ = 330 nm, ε = 45; $\pi \rightarrow \pi^*$: λ = 245 nm, ε = 6 200) et de RMN [un seul proton éthylénique à $5,65.10^{-6}$ (s)] démontrent que nous avons à faire à des cétones α–β éthyléniques bicycliques et que le C=O terpénique est impliqué dans la cyclodéshydratation (*fig.* 2).

Spirodicétones VI, VI′. — L'examen des spectres ultraviolet ($n \rightarrow \pi^*$: λ = 335 nm, ε = 34; $\pi \rightarrow \pi^*$: λ = 252 nm, ε = 3 800) et infrarouge (ν C=O 1 708 et 1 680 cm^{-1}, ν C=C 1 635 cm^{-1}) décèle une conjugaison comme dans les composés V (*e a*) et V′ (*e a*). Le spectre de RMN présente deux doublets (J = 10 Hz), correspondant chacun à un proton éthylénique (2′ et 3′), à 5,84 et 7.10^{-6}. Ces observations montrent, sans ambiguïté, que la cyclisation donnant naissance à VI et VI′ fait intervenir le C=O aldéhydique.

Cétone pontée VII'. — En RMN, deux singulets correspondant chacun à trois protons (Me 13 à $1{,}13.10^{-6}$ et Me 14 à $2{,}25.10^{-6}$) et un proton oléfinique à $6{,}3.10^{-6}$ déterminent la structure de VII'. La cyclodéshydratation se fait par l'intermédiaire du C=O

Fig. 2

de la chaîne butyloxo et s'accompagne de déformylation puisque nous ne décelons pas de proton aldéhydique. Sur le spectre infrarouge n'apparaît qu'une seule bande ν C=O terpénique à 1 715 cm^{-1}.

Configuration du nouveau carbone asymétrique. — Les octalones V *e* et V' *e* se sont révélées identiques à celles obtenues par une autre méthode utilisant les énamines comme intermédiaires. Or, seule une fixation équatoriale est conforme à la stéréospéci-

ficité de cette réaction; de plus en RMN il apparaît que l'isopropyle (V *e*) ou le méthyle (V′ *e*) sont équatoriaux. Ces deux arguments impliquent que C_9 (V *e*) et C_{10} (V′ *e*) doivent être respectivement S et R : V *e* = (5 S, 8 R, 9 S)-(+)-isopropyl-5 méthyl-8 Δ : 4-10 octalone-3; V′ *e* = (5 R, 8 S, 10 R)-(+)-isopropyl-5 méthyl-8 Δ : 1-9 octalone-2. Dans ces conditions les octalones diastéréoisomères V *a* et V′ *a* présentent pour les carbones 9 et 10 les configurations R et S : V *a* = (5 S, 8 R, 9 R)-(−)-isopropyl-5 méthyl-8 Δ : 4-10 octalone-3; V′ *a* = (5 R, 8 S, 10 S)-(+)-isopropyl-5 méthyl-8 Δ : 1-9 octalone-2.

L'obtention d'octalones à partir de δ-dicétones ne faisant pas intervenir le carbone 2 (IV *e*) ou 3 (IV′ *e*) nous pouvons en déduire qu'ils présentent respectivement les configurations S et R : IV *e* = (1 R, 2 S, 4 S)-(+)-(butyloxo-3)-2-*p*-menthanone-3; IV′ *e* = (1 S, 3 R, 4 R)-(−)-(butyloxo-3)-3-*p*-menthanone-2. Ces mêmes carbones étant notés R et S pour les diastéréoisomères IV *a* et IV′ *a* : IV *a* = (1 R, 2 R, 4 S)-(−)-(butyloxo-3)-2-*p*-menthanone-3; IV′ *a* = (1 S, 3 S, 4 R)-(+)-(butyloxo-3)-3-*p*-menthanone-2.

VII′ provient de III′ *a via* IV′ *a* (*fig.* 2) dont la chaîne butyloxo axiale peut seule conduire à une cyclisation mettant en jeu le proton axial du C_1. Ainsi la configuration du C_5 est S dans VII′ : (1 S, 5 S, 6 R)-(+)-diméthyl-1.2 isopropyl-6 bicyclo (3.3.1) nonanène-2 one-9.

L'examen des proportions de δ-dicétones (*e a*), octalones (*e a*) et cétone pontée, obtenues à partir de III (*e a*) ou III′ (*e a*) permet de conclure que les spirodicétones VI et VI′ ne peuvent résulter que de III *a* et III′ *a* dans lesquels la chaîne butyloxo est axiale : VI = (1 R, 2 R, 4 S)-(+)-*p*-menthanone-3 spiro1′ cyclohexène-2′ one-4′; VI′ = (1 S, 3 S, 4 R)-(−)-*p*-menthanone-2 spiro-1′ cyclohexène-2′ one-4′.

En résumé, le groupement formylé, introduit essentiellement pour activer le méthylène en α du carbonyle, peut aussi intervenir au cours de l'élaboration de composés spiranniques par chauffage en milieu acide des produits de condensation de la méthyl vinyl cétone avec les formyl-*p*-menthanones.

Par contre, le milieu basique conduit de façon prépondérante à des δ-dicétones et octalones avec intervention du C=O terpénique.

Enfin, au cours de la cyclisation en milieu acide, le C=O de la chaîne butyloxo, peut intervenir lorsque celle-ci est en position axiale et conduire à une cétone pontée.

Nous nous proposons d'aborder, ultérieurement, l'étude conformationnelle déduite des propriétés optiques de ces cétones bicycliques.

(*) Séance du 21 juillet 1975.

(1) C. H. Shunk et A. L. Wilds, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 394.
(2) D. J. Baisted et J. S. Whitehurst, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 4089.
(3) V. Dave et J. S. Whitehurst, *J. Chem. Soc.*, Perkin transactions, I, 4, 1973, p. 393.
(4) C. Metge et C. Bertrand, *Bull. Soc. chim. Fr.*, B (sous presse).
(5) J. Colonge, J. Dreux et J.-P. Kehlstadt, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1954, p. 1404.
(6) C. Metge, P. Cuillier et C. Bertrand, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 1141.

Laboratoire de Chimie des Terpènes,
Université Paul-Sabatier,
118, *route de Narbonne,*
31077 *Toulouse Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactivité de composés spirolactoniques vis-à-vis d'agents nucléophiles*. Note (*) de M[lle] **Joëlle Paris**, MM. **Marc Payard** et **Jacques Couquelet**, présentée par M. Henri Normant.

Le système spirolactonique ne possédant pas d'hydrogènes mobiles en position 4 ne peut s'isomériser de butène-2 olide-4 en butène-3 olide-4 et se montre particulièrement stable vis-à-vis d'agents nucléophiles.

La réactivité des buténolides vis-à-vis de réactifs nucléophiles a été assez peu étudiée, en particulier dans le cas des butènes-2 olides-4. Les publications relevées dans la littérature mentionnent leur ouverture non classique [([1]), ([2])] résultant, d'après les auteurs, d'une prototropie γ-α observée dans ces molécules.

Michet ([3]) émet l'hypothèse selon laquelle l'ouverture du cycle buténolide provoquée par des agents nucléophiles est précédée d'une isomérisation de butène-2 olide-4 en butène-3 olide-4. Selon ce mécanisme, les olides ne possédant pas d'hydrogène en position 4 et ne pouvant ainsi se prêter à une isomérisation devraient être particulièrement stables en présence de réactifs nucléophiles.

En soumettant le diphényl 4.4 butène-2 olide-4 à l'attaque d'agents nucléophiles, l'auteur ne constate aucune ouverture du cycle lactonique, comportement qui semble en confirmité avec son hypothèse.

Nous avons voulu reprendre ce problème à propos de composés lactoniques préparés au laboratoire, le méthyl-2 carboxy-3 cyclohexane-spiro-4 butène-2 olide-4 et ses dérivés : chlorure d'acide et ester méthylique.

O 1 =O 4 3 2 CH3 O= R

R = OH, Cl, OCH_3

Étant donnés les différents sites réactionnels de la molécule on peut théoriquement observer :

— une réaction au niveau de la fonction lactone avec ouverture du cycle,
— une addition 1.4 au niveau de la double liaison éthylénique,
— une attaque au niveau du carbonyle extracyclique.

Les réactifs choisis sont le diazométhane, considéré comme une entité nucléophile sous une de ses formes mésomères ($\overset{\ominus}{C}H_2-\overset{\oplus}{N}_2$), l'hydroxylamine et des hydrazines.

L'acide et l'ester sont préparés selon la méthode de Katsuta décrite par Boyer ([4]). En ce qui concerne le chlorure d'acide, nous avons mis au point une méthode permettant de l'isoler avec d'excellents rendements : nous utilisons le pentachlorure de phosphore au sein du cyclohexane, qui sert en même temps de solvant de recristallisation. Signalons par ailleurs que le chlorure de l'acide saturé a été décrit antérieurement ([5]).

Action du diazométhane. — Avec le chlorure d'acide le diazométhane, même utilisé en excès, ne conduit qu'à la diazocétone correspondante; il ne s'additionne pas sur la double liaison éthylénique ni sur le carbonyle lactonique.

Nous constatons en effet sur le spectre infrarouge la présence simultanée du carbonyle lactonique (1 745 cm^{-1}) et de la fonction diazocétone (2 100 cm^{-1}).

La RMN nous confirme cette structure par la présence d'un pic situé à $5.7.10^{-6}$, correspondant au proton de la fonction diazocétone, seule modification par rapport au spectre du chlorure d'acide.

L'addition sur la double liaison est défavorisée en raison de la compétition provoquée par l'enchaînement dicarbonylé éthylénique.

Action de l'hydroxylamine. — Avec l'hydroxylamine, utilisée en excès et en milieu alcalin, nous n'avons pas observé l'ouverture de la lactone chez aucun des trois composés. A partir du chlorure d'acide nous isolons l'acide hydroxamique caractérisé par son spectre infrarouge.

On observe une bande à 3 200 cm^{-1} caractéristique de vibration ν (NH). La vibration du carbonyle amidique apparaît à 1 640 cm^{-1}.

Action des hydrazines. — L'hydrazine et les arylhydrazines réagissent généralement avec les butanolides en ouvrant le cycle (6). Dans le cas des buténolides, on peut prévoir d'autres réactions telle que l'addition 1.4 sur le système carbonylé α, β-éthylénique.

Dans notre cas particulier nous pouvons prévoir les possibilités suivantes :

$R_1 = Cl, OCH_3, OH$
$R = C_6H_5$

Ces réactions ont été observées dans d'autres séries d'acides α, β-éthyléniques (7).

Les essais réalisés dans l'eau à partir de l'acide spirolactone carboxylique en enregistrant le pH pendant l'addition, ont permis de mettre en évidence la formation d'un sel de phényl-hydrazinium. Un large excès de phénylhydrazine ne provoque pas l'ouverture du cycle lactonique; on observe seulement une courbe de neutralisation.

A partir du chlorure d'acide, nous pouvions prévoir en plus des trois possibilités évoquées précédemment, la formation de dérivés de duplication ([8]).

L'emploi de divers solvants nous a permis d'obtenir l'hydrazide I avec d'excellents rendements, en utilisant l'éther et en opérant à basse température ($\theta < 10°C$). Nous avons eu recours aux méthodes spectroscopiques pour identifier cet hydrazide.

La RMN permet de vérifier cette structure : le signal correspondant au méthyle porté par la double liaison n'est pas déplacé par rapport à la matière première, et le proton supplémentaire présent dans les structures II et III n'apparaît pas sur le spectre. Enfin la présence de deux signaux distincts pour les protons portés par les atomes d'azote est une preuve de la formation d'hydrazide.

En spectroscopie infrarouge on note une bande d'absorption à 1 745 cm^{-1} caractéristique de l'anneau buténolide et la présence de bandes amide et amine.

La spectroscopie ultraviolette confirme notre hypothèse : les spectres enregistrés dans l'alcool à 95° révèlent la présence de bandes vers 230 et 280 nm.

Le comportement spectral de ces hydrazides est conforme à celui d'hydrazides analogues observés par d'autres auteurs ([7]).

Les données spectroscopiques sont rassemblées dans le tableau suivant :

TABLEAU

O, =O, CH_3, O=, NH_A-NH_B-R

1

1 *a* R = phényle

1 *b* R = 3-nitrophényle (NO_2)

1 *c* R = —C(=O)— (spirolactone : O, O, CH_3)

	δ.10⁻⁶ (*)				ν (cm⁻¹) **	
	CH_3	cyclohexane	NH_A	NH_B	N—H	—C(=O)—NH—
1 *a*........	1,95	1,75	8,55	5,70	3 220 3 315	1 645 1 675
1 *b*........	2,00	1,80	10,80	9,60	3 265 3 380	1 650 1 680
1 *c*........	2,00	1,75	3,35	3,20	3 300	1 650 1 690

(*) Spectres de RMN : appareil « Perkin Elmer » 60 Mc, solvants $CDCl_3$ (1 *a*) DMSO *d* 6 (1 *b*, 1 *c*), référence interne tétraméthylsilane.

(**) Spectres infrarouges : appareil « Beckman » IR 8. Pastilles de bromure de potassium.

En utilisant la tolylhydrazine nous isolons un mélange composé d'hydrazide simple (3/5) et d'hydrazide dupliqué. Par contre nous avons pu isoler l'hydrazide non dupliqué en faisant réagir l'hydrate d'hydrazine sur l'ester.

Ces résultats montrent la grande réactivité des fonctions carbonylées fixées en position 3 sur le système spirolactonique. Dans les conditions utilisées nous n'avons pas observé de réaction avec le carbonyle lactonique, ni d'addition 1.4 sur l'enchaînement α, β-éthylénique. Nous avions déjà fait la même remarque dans une série voisine : lors de l'action de phénylhydrazine sur la déhydroisopatuline il ne se produit pas d'addition sur la double liaison du cycle buténolide ([9]).

Ces expériences mettent en évidence la résistance à l'ouverture du cycle lactonique dans des molécules qui ne sont pas susceptibles de s'isomériser; tel est le cas de nos olides qui comportent en 4 un carbone spirannique.

Travail réalisé avec l'aide du CNRS dans le cadre de l'A. T. P. nº 1810.

(*) Séance du 21 juillet 1975.

([1]) S. Ducher, *Bull. Soc. chim. Fr.* 1959, p. 1259.
([2]) S. Ducher et A. Michet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 4353.
([3]) A. Michet, *Thèse Doctorat ès Sciences Physiques*, Clermont-Ferrand, 1975.
([4]) J. B. Boyer, *Thèse Doctorat en Pharmacie* (État), Clermont-Ferrand, 1970.
([5]) T. Moriwake et O. Simamura, *J. Med. Chem.*, 14, 1971, p. 375.
([6]) P. Calinaud, S. Ducher et A. Michet, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 351.
([7]) P. Bouchet, J. Elguero et R. Jacquier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3502.
([8]) *The Chemistry of Amides*, Interscience Publishers, 1970, p. 515.
([9]) A. Caudet, J. D. Couquelet, J. M. Couquelet, P. Tronche et R. Vessiere, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 1707.

Laboratoire de Pharmacie chimique,
Faculté de Pharmacie,
28, *place Henri-Dunant,*
63001 *Clermont-Ferrand-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réductions comparées de la cyclopenténone et de la cyclohexénone par l'aluminohydrure de lithium et le borohydrure de lithium.* Note (*) de M[lle] **Marie-Christine Di Guardo**, MM. **Christian Arnaud**, **Jacques Durand** et **Jean Huet**, présentée par M. Henri Normant.

Des pourcentages accrus de produits d'addition 1-4 et en particulier de cétone saturée sont observés quand on remplace $LiAlH_4$ par $LiBH_4$ dans la réduction de la cyclopenténone et de la cyclohexénone. Ces résultats s'interprètent en termes de mollesse et de réactivité relatives des deux réducteurs. Un effet de dilution est également observé dans le T. H. F.

L'orientation 1-2 ou 1-4 des additions d'hydrures sur les carbonyles conjugués a été interprétée à l'aide du principe de Pearson ([1]). Avec l'hydrure double de lithium et d'aluminium l'addition se fait préférentiellement en 1-2 dans le cas de la cyclohexénone et en 1-4 dans le cas de la cyclopenténone : cette sélectivité résulte d'interactions orbitalaires plus favorables avec le carbone C_4 de la cyclopenténone ([2]). Nous décrivons dans cette note les résultats obtenus lorsque l'on remplace l'aluminohydrure de lithium par le borohydrure de lithium et lorsque l'on fait un effet de dilution.

Comparaison entre $LiAlH_4$ et $LiBH_4$. — Dans des conditions expérimentales identiques, nous observons un pourcentage accru d'addition 1-4 sur les deux cétones quand on remplace $LiAlH_4$ par $LiBH_4$, ce qui est en accord avec une mollesse plus grande du réactif ([1]) : le bore est en effet plus mou que l'aluminium. Les pourcentages relatifs d'addition 1-2 (alcool éthylénique II) et d'addition 1-4 (cétone saturée III et alcool saturé IV) sont rassemblés dans les tableaux I et II; on constate que l'accroissement du pourcentage d'addition 1-4 est particulièrement net dans le cas de la cyclohexénone.

Tableau I

Réduction de la cyclopenténone

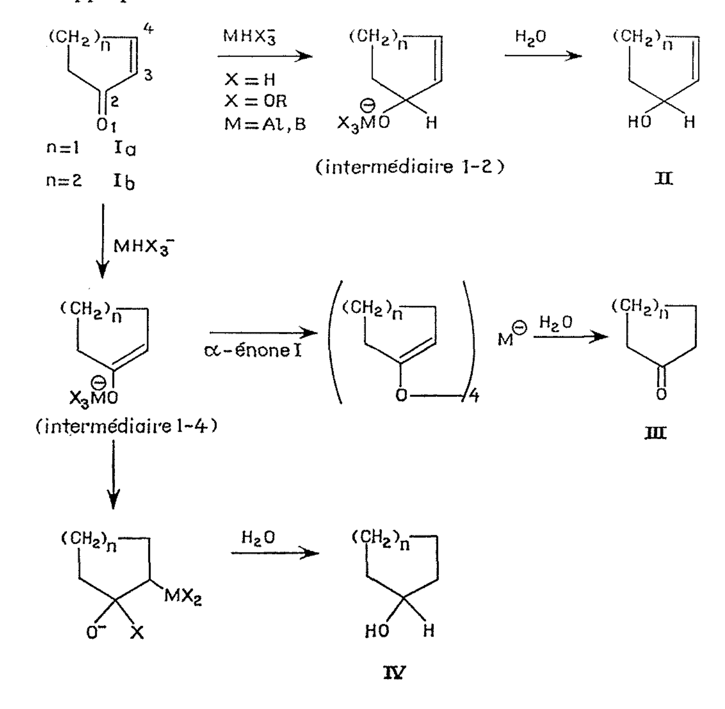
Réducteurs	Concentration en cétone (M)	Mode d'addition	Produits de la réaction (%) (*)			
				1-2	1-4	
			I *a*	II *a*	III *a*	IV *a*
$LiBH_4$ (4 éq.)........	0,127	d (**)	-	16	–	84
		i	-	17	–	83
$LiBH_4$ (1 éq)........	0,103	d	7	15,5	21,5	56
		i	-	19	28	53
$LiAlH_4$ (4 éq)........	0,133	d	-	14	24	62
		i	-	19,5	15	65,5
$LiAlH_4$ (1 éq)........	0,128	d	1	26	68	5
		i	-	43	44	13

(*) Solvant T. H. F., $t° = 0°C$.

(**) d = addition directe (cétone dans l'hydrure); i = addition inverse;

L'addition 1-4 des hydrures conduit à un mélange de cétone III et d'alcool saturé IV. Nous observons un accroissement de la quantité d'alcool IV lorsque l'on remplace $LiAlH_4$ par $LiBH_4$ et lorsque le rapport $LiBH_4/\alpha$-énone est augmenté, toutes les autres conditions

étant égales. Nous suggérons qu'une différence de réactivité entre les deux hydrures peut permettre d'expliquer les résultats obtenus à l'aide d'un schéma proposé par Dilling ([3]) que nous avons appliqué aux cétones étudiées.



Dans ce schéma, quand M = Al, on explique l'obtention de la cétone saturée **III** par réaction de l'alcoxyaluminohydrure formé par addition 1-4 (intermédiaire 1-4) sur l'α-énone excédentaire **I**.

Nous suggérons que $LiBH_4$ transforme plus rapidement que $LiALH_4$ l'α-énone en intermédiaire 1-4. Le déficit en α-énone qui en résulte dans le milieu réactionnel fait que l'intermédiaire 1-4 (dans le cas où M = bore) évolue moins facilement vers la formation

TABLEAU II

Réduction de la cyclohexénone

Réducteurs	Concentration en cétone (M)	Mode d'addition	Produits de la réaction (%) I *b*	1-2 II *b*	1-4 III *b*	1-4 IV *b*
$LiBH_4$ (4 éq)........	0,137	d	–	53	–	47
		i	–	70	–	30
$LiBH_4$ (1 éq)........	0,120	d	19	52	4	25
		i	10	70	5	15
$LiAlH_4$ (4 éq)........	0,138	d	–	75	10	15
		i	–	88	4	8
$LiAlH_4$ (1 éq)........	0,192	d	42	54	3	1
		i	23	72,5	4	0,5

de la cétone saturée **III** et emprunte alors préférentiellement la voie qui conduit à l'alcool saturé **IV**. L'accroissement de la quantité d'alcool **IV** obtenu quand le rapport $LiBH_4/\alpha$-énone augmente est en accord avec cette interprétation. Si on utilise une addition inverse (addition de l'hydrure dans la cétone), on constate un effet de durcissement des réducteurs [1] et le pourcentage d'addition 1-2 augmente. Cet effet est très visible dans la réduction de la cyclopenténone par $LiAlH_4$ (1 éq).

EFFETS DE DILUTION DANS LE THF ET DANS LE DIGLYME. — Nous nous sommes limités au seul cas de la réduction par $LiAlH_4$ de la cyclohexénone (tableau III). Nous constatons

TABLEAU III

Effet de dilution (1 éq de $LiAlH_4$)

Solvant	Concentration en cétone (M)	Produits de la réduction (%) (*)			
		I *b*	II *b*	III *b*	IV *b*
T. H. F.	0,192	42	54	3	1
	0,059	-	100	–	–
Diglyme	0,150	17	67,5	11,5	4
	0,050	-	27	–	73

(*) $t = 0°C$, durée 1 h.

tout d'abord que la réaction est d'autant plus complète que la dilution est plus forte dans les deux solvants étudiés. Dans le THF, on arrive à 100 % d'addition 1-2 avec une solution diluée. Ceci est en accord avec l'observation que l'on peut faire sur l'augmentation de l'addition 1-2 quand on diminue le rapport réducteur/α-énone (tableau I : 14 % d'addition 1-2 avec $LiAlH_4$ (4 éq) et 26 % avec $LiAlH_4$ (1 éq) sur la cyclopenténone $\simeq$ 0,130 M). Par contre, nous avons constaté que le pourcentage d'addition 1-2 est fortement diminué par dilution dans le diglyme, au profit de l'alcool saturé IV.

Les résultats présentés dans cette Note préliminaire entrent dans le cadre d'une étude plus générale [4].

(*) Séance du 21 juillet 1975.

[1] J. BOTTIN, O. EISENSTEIN, C. MINOT et NGUYEN TRONG ANH, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 3015.
[2] J. DURAND, NGUYEN TRONG ANH et J. HUET, *Tetrahedron Letters*, 1974, p. 2397.
[3] W. L. DILLING et R. A. PLEPYS, *J. Org. Chem.*, 35, 1970, p. 2971.
[4] En collaboration avec Y. MARONI-BARNAUD, J. SEYDEN-PENNE et NGUYEN TRONG ANH.

Département de Chimie Organique,
Laboratoire de Chimie Organique IV,
Université Claude Bernard, E. S. C. I. L.,
43, *bd du* 11 *novembre* 1918,
69621 *Villeurbanne.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques dérivés de l'isocyanurate de diméthyle*-1.3 *et de phényle*-5. Note (*) de MM. **André Étienne, Georges Lonchambon** et **Jacques Roques**, présentée par M. Henri Normant.

Les halogénures (bromure et iodure) de méthylmagnésium réagissent, à la température ordinaire, sur les carbonyles en 2 et 4 (ou 6) de l'isocyanurate de diméthyle-1.3 et de phényle-5 pour donner respectivement l'hydroxy-2 triméthyl-1.2.3 phényl-5 dioxo-4.6 perhydrotriazine-1.3.5 et l'hydroxy-4 triméthyl-1.3.4 phényl-5 dioxo-2.6 perhydrotriazine-1.3.5, produits séparables par différences de solubilité.

La déshydratation de ces alcools par distillation azéotropique (toluène) fournit la méthylène-2 diméthyl-1.3 phényl-5 dioxo-4.6 perhydrotriazine-1.3.5 et la méthylène-4 diméthyl-1.3 phényl-5 dioxo-2.6 perhydrotriazine-1.3.5. Ces énamines additionnent H_2O_2, les hydroperoxydes et les hydrazines pour donner les dérivés hydroperoxy-2 et -4, cuményldioxy-2 et -4, butyldioxy-2 et-4, hydrazino-4, (diméthyl-2.2 hydrazino)-2 et -4 et (phényl-2 hydrazino)-2 et -4 triméthyl-1.2.3 phényl-5 dioxo-4.6 et triméthyl-1.3.4 phényl-5 dioxo-2.6 perhydrotriazines-1.3.5.

Il en est de même des acides forts, qui fournissent les sels des énamines, lesquels réagissent sur les alcools primaires aliphatiques, en présence de Na_2CO_3, pour donner les alkoxy-2 triméthyl-1.2.3 phényl-5 dioxo-4.6 et les alkoxy-4 triméthyl-1.3.4 phényl-5 dioxo-2.6 perhydrotriazines-1.3.5.

Dans une précédente Note ([1]), nous avons décrit la préparation d'isocyanurates de diméthyle-1.3 et d'aryle-5 à partir d'aryluréthannes et de l'isocyanate de méthyle puis quelques propriétés du produit de base : la diméthyl-1.3 phényl-5 trioxo-2.4.6 perhydrotriazine-1.3.5, **1**, notamment l'action des halogénures d'alkyl et d'arylmagnésium.

On signale dans cette Note quelques autres propriétés et l'on complète certaines informations qui ont déjà été données.

Tout d'abord, on constate que les halogénures (bromure et iodure) de méthylmagnésium, dans l'éther, réagissent lentement (24 h), à la température ordinaire, sur l'isocyanurate **1**, en solution dans le toluène, pour fournir, après traitement par l'eau contenant du chlorure d'ammonium, deux isomères correspondant à l'attaque simultanée du carbonyle en 2 et de celui en 4 (ou 6) de l'isocyanurate **1** : à savoir, l'hydroxy-4 triméthyl-1.3.4 phényl-5 dioxo-2.6 perhydrotriazine-1.3.5 **7** *a*, insoluble dans la phase aqueuse, et l'hydroxy-2 triméthyl-1.2.3 phényl-5 dioxo-4.6 perhydrotriazine-1.3.5, isomère **6** *a* déjà mentionné ([1]), obtenu par extraction, au chloroforme, du milieu aqueux. On rappelle que le composé **6** *a* avait été obtenu seul par une réaction de moindre durée que la précédente (3 h).

Les dérivés hydroxylés **6** *a* et **7** *a*, difficiles à purifier, sont déshydratables par azéotropie avec le toluène en le composé méthylénique **2** déjà décrit ([1]) et une nouvelle énamine : la méthylène-4 diméthyl-1.3 phényl-5 dioxo-2.6 perhydrotriazine-1.3.5 **3**.

Les structures indiquées sont en accord avec l'analyse spectrale (RMN). En effet, l'énamine **2** présente ($CDCl_3$), un singulet pour les six protons NCH_3 équivalents (δ = 3,20), un singulet (δ = 3,70) dû au groupe $=CH_2$ et un massif (δ = 7,35) pour C_6H_5, Au contraire, l'énamine dissymétrique **3** est caractérisée ($CDCl_3$), par deux doublets différents correspondant au groupe méthylénique (centrés à δ = 3,08 et δ = 3,58) et un singulet pour chaque NCH_3 (δ = 3,25 et δ = 3,30), puis un massif dû aux protons du C_6H_5 (δ = 7,35).

Les deux énamines hétérocycliques **2** et **3** fournissent les produits de transformation indiqués ci-après :

Tout d'abord, l'addition des acides concentrés, dans l'éthanol ou l'isopropanol, donne les sels des formes énamines **4** et **5** soit, respectivement les chlorures **4** *a* **5** *a*, hydrogénosulfates **4** *b* **5** *b*, perchlorates **4** *c*, **5** *c* et méthanesulfonates **4** *d* **5** *d* de triméthyl-1.2.3 phényl-5 dioxo-4.6 tétrahydro-1 (ou 3) 4.5.6 triazinium-1.3.5 et de triméthyl-1.3.4 phényl-5 dioxo-2.6 tétrahydro-3 (ou 5) 1.2.6 triazinium-1.3.5.

a) Z=H
b) Z=C(CH3)3
c) Z=C(CH3)2C6H5
(8) (1) (9)
1) XMgCH3
2) H2O
-H2O
HOOZ HOOZ
H2N-NRR'
(10) (11)
NH-NRR'
b) R=R'=CH3
c) R=H, R'=C6H5
a) R=R'=H
b) R=R'=CH3
c) R=H, R'=C6H5
(2) (3)
HX Na2CO3
HOH -ROH
(Na2CO3) ROH HX
(4) (5)
a) X=Cl
b) X=HSO4
c) X=ClO4
d) X=SO3CH3
(6) (7)
a) R=H
b) R=CH3
c) R=C2H5
d) R=n-C3H7
e) R=n-C4H9
f) R=CH2CH2Cl

Ces sels, traités en milieu chloroformique par Na_2CO_3 cristallisé anhydre, libèrent les composés méthyléniques initiaux **2** et **3**, mais, dans l'acétate d'éthyle humide, on obtient les alcools correspondants **6** *a* et **7** *a*.

En revanche, l'action à froid des alcools primaires alipathiques, sur les sels de l'énamine **4** en présence de Na_2CO_3, conduit à des dérivés alkoxylés **6**; ce sont les : méthoxy-2 **6** *b*, éthoxy-2 **6** *c*, *n*-propoxy-2 **6** *d*, *n*-butoxy-2 **6** *e*, (chloro-2 éthoxy)-2 **6** *f*, triméthyl-1.2.3 phényl-5 dioxo-4.6 perhydrotriazines-1.3.5. On prépare de la même manière, avec les sels de la forme énamine **5**, les dérivés alkoxy-4 triméthyl-1.3.4 phényl-5 dioxo-2.6 perhydrotriazines-1.3.5, **7** *b* **7** *c* **7** *d* **7** *e* **7** *f*.

Mentionnons qu'il n'a pas été possible d'obtenir les éthers-oxydes précités par addition des alcools sur les bases méthyléniques.

Les éthers-oxydes précédents redonnent facilement au voisinage de la fusion, les bases méthyléniques **2** ou **3**, réhydratables en les alcools **6** *a* ou **7** *a*. Enfin, l'action des acides sur les dérivés C-alkoxylés conduit aux sels d'énammonium **4** ou **5** initiaux.

Les spectres de RMN des composés des types **4 5 6 7** sont en accord avec la structure attribuée à chaque produit. Ainsi, les sels de l'énamine **4** sont caractérisés par deux singulets, dans CF_3COOH, [δ = 3,15 ($\gtrdot$C–CH_3) et δ = 3,9 (2 ⊕$\gtrdot$N–CH_3)], alors que les sels **5**, de structure dissymétrique, présentent, dans CF_3COOH, trois singulets : δ = 2,75 ($\gtrdot$C–CH_3), δ = 3,65 (NCH_3 en 1) et δ = 3,95 (⊕$\gtrdot$N–CH_3 en 3).

Avec les éthers-oxydes **6** et **7**, on peut constater, en RMN, une régularité des déplacements chimiques par rapport au tétraméthylsilane pour des types de protons identiques. En milieu CD_3COCD_3, les composés **6** *b* à **6** *f* ont : un singulet à δ = 1,75 ($\gtrdot$C–CH_3 en 2), un singulet à δ = 2,95 (2 NCH_3 en 1 et 3). Par contre, les dérivés **7** *b* à **7** *f* sont caractérisés, dans CD_3COCD_3, par un singulet à δ = 1,5 ($\gtrdot$C–CH_3 en 4) et deux pics centrés à δ = 3,1, l'un et l'autre, correspondant aux trois protons de chacun des deux groupes NCH_3.

Comme autres réactions des méthylènes des composés **2** et **3** on retient l'addition, à froid, en milieu chloroformique, de l'eau oxygénée et de certains hydroperoxydes.

Ainsi, H_2O_2 donne respectivement les hydroperoxydes **8** *a* et **9** *a*, produits instables à l'air ambiant, qui régénèrent, en quelques jours, la triazine de base **1**. Les hydroperoxydes de *t*-butyle et de cuményle fournissent les peroxydes stables **8** *b* **8** *c* **9** *b* **9** *c*.

On peut noter encore, que l'ammoniac et les amines primaires aliphatiques ou aromatiques sont peu réactives avec les énamines **2** et **3** et qu'il n'est pas possible d'isoler les dérivés aminés correspondants.

En revanche, l'hydrazine, la phénylhydrazine et la diméthylhydrazine, donnent, dans l'éthanol à froid les composés d'addition **10** et **11**. L'hydrate d'hydrazine réagit lentement, sur le composé méthylénique **3** pour donner le dérivé hydraziné normal **11** *a* tandis que, l'énamine isomère **2** est dégradée par l'hydrate d'hydrazine, pour aboutir, en prépondérance, à la méthyl-1 phényl-3 urée [1].

La phénylhydrazine donne facilement avec les énamines **2** et **3** les produits d'additions **10** *c* et **11** *c*. Toutefois, ces deux produits sont instables à l'air humide et donnent, en quelques heures, les bases méthyléniques initiales **2** et **3** ou les alcools correspondants **6** *a* et **7** *a*.

Enfin, la diméthyl-1.1 hydrazine est moins réactive que la précédente et elle fournit les produits **10** *b* et **11** *b*

L'étude d'un certain nombre d'autres réactions fera l'objet d'une autre publication.

Produits

Diméthyl-1.3 *phényl*-5 *dioxo*-4.6 *perhydrotriazines*-1.3.5 *substituées en* 2 :

2 Méthylène-2, $C_{12}H_{13}N_3O_2$, F_{inst} 174° ($C_6H_5CH_3$) [1].

6 *a* Hydroxy-2 méthyl-2, $C_{12}H_{15}N_3O_3$, F_{inst} 142-144° ($C_6H_5CH_3$) [1].

6 *b* Méthoxy-2 méthyl-2, $C_{13}H_{17}N_3O_3$, F_{inst} 180-182° (*i*PrOH).

6 *c* Ethoxy-2 méthyl-2, $C_{14}H_{19}N_3O_3$, F_{inst} 102° (C_6H_{12}).

6 *d* *n*-Propoxy-2 méthyl-2, $C_{15}H_{21}N_3O_3$, F_{inst} 146° (C_6H_{12}).

6 *e* *n*-Butoxy-2 méthyl-2, $C_{16}H_{23}N_3O_3$, F_{inst} 108-110° (C_6H_{12}).

6 *f* (Chloro-2 éthoxy)-2 méthyl-2, $C_{14}H_{18}N_3O_3Cl$, F_{inst} 137° ($C_6H_5CH_3$).

8 *a* Hydroperoxy-2 méthyl-2, $C_{12}H_{15}N_3O_4$, F_{inst} 168-170° (MeOH).
8 *b* Tertiobutyldioxy-2 méthyl-2, $C_{16}H_{23}N_3O_4$, F_{inst} 128-130° (MeOH).
8 *c* Cuményldioxy-2 méthyl-2, $C_{21}H_{25}N_3O_4$, F_{inst} 122-124° (MeOH).
10 *b* (Diméthyl-2.2 hydrazino)-2 méthyl-2, $C_{14}H_{21}N_5O_2$, F_{inst} 220° (*i*PrOH).
10 *c* (Phényl-2 hydrazino)-2 méthyl-2, $C_{18}H_{21}N_5O_2$, F_{inst} 222° (*i*PrOH).

Triméthyl-1.2.3 *phényl*-5 *dioxo*-4.6 *tétrahydro*-1 (*ou* 3) 4.5.6 *triazinium*-1.3.5 :

4 *a* Chlorure, $C_{12}H_{14}N_3O_2Cl$, F_{inst} 186-188° (*i*PrOH).
4 *b* Hydrogénosulfate, $C_{12}H_{15}N_3O_6S$, F_{inst} 288° (déc.) (EtOH + H_2O) [1].
4 *c* Perchlorate, $C_{12}H_{14}N_3O_6Cl$, F_{inst} 318-320° (H_2O).
4 *d* Méthanesulfonate, $C_{13}H_{17}N_3O_5S$, F_{inst} 202-204° (*i*PrOH).

Diméthyl-1.3 *phényl*-5 *dioxo*-2.6 *perhydrotriazines*-1.3.5 *substituées en* 4 :

3 Méthylène-4, $C_{12}H_{13}N_3O_2$, F_{inst} 165° ($C_6H_5CH_3$).
7 *a* Hydroxy-4 méthyl-4, $C_{12}H_{15}N_3O_3$, F_{inst} 102-104° ($C_6H_5CH_3$).
7 *b* Méthoxy-4 méthyl-4, $C_{13}H_{17}N_3O_3$, F_{inst} 126-128° (ligroïne).
7 *c* Ethoxy-4 méthyl-4, $C_{14}H_{19}N_3O_3$, F_{inst} 110-112° (ligroïne).
7 *d* *n*-Propoxy-4 méthyl-4, $C_{15}H_{21}N_3O_3$, F_{inst} 106-108° (éther + ligroïne).
7 *e* *n*-Butoxy-4 méthyl-4, $C_{16}H_{23}N_3O_3$, F_{inst} 80-82° (éther + ligroïne).
7 *f* (Chloro-2 éthoxy)-4 méthyl-4, $C_{14}H_{18}N_3O_3Cl$, F_{inst} 168° (*i*PrOH).
9 *a* Hydroperoxy-4 méthyl-4, $C_{12}H_{15}N_3O_4$, F_{inst} 168-170° (*i*PrOH).
9 *b* Tertiobutyldioxy-4 méthyl-4, $C_{16}H_{23}N_3O_4$, F_{inst} 134° (*i*PrOH).
9 *c* Cuményldioxy-4 méthyl-4, $C_{21}H_{25}N_3O_4$, F_{inst} 124° (*i*PrOH).
11 *a* Hydrazino-4 méthyl-4, $C_{12}H_{17}N_5O_2$, F_{inst} 210-212° (*i*PrOH).
11 *b* (Diméthyl-2.2 hydrazino)-4 méthyl-4, $C_{14}H_{21}N_5O_2$, F_{inst} 184° (*i*PrOH).
11 *c* (Phényl-2 hydrazino)-4 méthyl-4, $C_{18}H_{21}N_5O_2$, F_{inst} 174° (*i*PrOH).

Triméthyl-1.3.4 *phényl*-5 *dioxo*-2.6 *tétrahydro*-3 (*ou* 5) 1.2.6 *triazinium*-1.3.5 :

5 *a* Chlorure, $C_{12}H_{14}N_3O_2Cl$, F_{inst} 160-162° (*i*PrOH + éther).
5 *b* Hydrogénosulfate, $C_{12}H_{15}N_3O_6S$, F_{inst} 248° (EtOH).
5 *c* Perchlorate, $C_{12}H_{14}N_3O_6Cl$, F_{inst} 284-286° (H_2O).
5 *d* Méthanesulfonate, $C_{13}H_{17}N_3O_5S$, F_{inst} 214° (*i*PrOH).

(*) Séance du 21 juillet 1975.

(1) A. ÉTIENNE, G. LONCHAMBON, B. BONTE et J. ROQUES, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 969.

Conservatoire national des Arts et Métiers,
Laboratoire de Chimie industrielle,
292, *rue Saint-Martin,*
75141 *Paris Cedex* 03.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de composés photochromes en série azahétérocyclique non condensée. Spiropyrannes thiazolidiniques.* Note (*) de MM. **Michel Maguet, Yves Poirier** et **Robert Guglielmetti,** présentée par M. Henri Normant.

Quelques spiropyrannes thiazolidiniques ont été synthétisés selon trois méthodes dont une originale. La possibilité d'une isomérie géométrique dans certains de ces composés est évoquée.

Les spiropyrannes thiazolidiniques photochromes **1** ont fait jusqu'à présent l'objet de peu d'attention.

1 (forme fermée) $\underset{k_{\Delta}}{\overset{h\nu\ (u.v.)}{\rightleftharpoons}}$ **1′** (forme ouverte)

La seule étude les concernant a été réalisée en 1951 par E.B. Knott ([1]) qui ne décrit — à côté de considérations d'ordre structural — que la synthèse d'un de ces composés et d'une des mérocyanines correspondantes **1′**. Nous avons repris et approfondi ce domaine dans le but de réaliser des modèles photochromiques simples et d'évaluer les effets électroniques et stériques sur les constantes cinétiques de décoloration thermique (k_{Δ}). Nous avons constaté que les spiropyrannes **1** étaient accessibles par trois voies dont une — la dernière exposée — est originale.

a. La condensation d'un iodure de thiazolinium-1.3 **2** sur un aldéhyde de type salicylique dans l'éthanol et en présence de pipéridine conduit de manière classique au spiropyranne **1** selon un mécanisme bien connu ([2]) que nous avons vérifié en développant la réaction en deux temps.

2 (*) **3** (*)

b. Une alkylidène-2 ou arylidène-2 thiazolidine-1.3 **3** étant supposée jouer un rôle intermédiaire dans le mécanisme de condensation, nous avons réalisé sa synthèse en traitant un sel **2** par de la soude aqueuse, puis condensé la thiazolidine **3** ainsi préparée sur un aldéhyde de type salicylique. L'obtention du spiropyranne **1** confirme bien l'hypothèse formulée.

c. Enfin, nous avons mis au point une synthèse originale de **1** en réalisant la séquence réactionnelle suivante : action d'un aldéhyde de type salicylique sur une Δ2-thiazoline-1.3 conduisant à un composé *o*-hydroxy-styrylique **4**, puis quaternisation de **4** par un iodure d'alkyle et traitement du sel isolé par la pipéridine. Le spiropyranne attendu est obtenu

avec un faible rendement et la modification des techniques expérimentales n'a pas permis de l'améliorer.

(*) La dénomination des substituants préfigure celle adoptée pour les composés **1**.

— Un point structural intéressant est apparu lorsque les spiropyrannes **1** préparés selon la méthode (*a*) sont monosubstitués en position 5 sur le cycle thiazolidinique ($R'_4 = R''_4 = R''_5 = H$, R'_5 = alkyle ou aryle). Le déroulement de la réaction de condensation du sel **2** sur l'aldéhyde est tel que deux composés isomères en résultent sans qu'il nous ait été possible jusqu'à présent d'induire l'obtention d'un seul isomère. Cette isomérie de nature géométrique est due à la position du groupement R'_5 en *cis* ou en *trans* par rapport à l'oxygène benzopyrannique. Cet aspect parfois indécelable sur un spectre de RMN à 60 MHz a pu être mis en évidence grâce à la RMN à 250 MHz. Un exemple en est donné dans la partie expérimentale.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — *Synthèse des substrats intermédiaires.* — Les iodures de thiazolinium-1.3 ont été synthétisés par action d'iodures d'alkyle sur les Δ2-thiazolines-1.3 elles-mêmes préparées selon la réaction de Wenker ([3]). On opère à température ambiante, à l'obscurité et en milieu anhydre, certains de ces composés étant très hygroscopiques et aisément dégradables. La durée de la quaternarisation est de deux à trois jours et le rendement est quantitatif.

Le tableau I rassemble les sels préparés de type **2**.

TABLEAU I

Composés	R_3	R'_3	R'_4	R''_4	R'_5	R''_5	F (°C)
2 *a*............	C_6H_5	CH_3	H	H	H	H	176 (décomposition)
2 *b*............	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	H	H	179
2 *c*............	O*i*-C_3H_7	CH_3	CH_3	CH_3	H	H	125-127
2 *d*............	OCH_3	CH_3	H	H	CH_3	H	118

Les thiazolidines-1.3 **3** ont été synthétisées selon l'exemple suivant :

— A 0,05 mole de **2** *a* on ajoute 50 cm^3 de soude 4 N et on agite pendant 45 mn. L'huile obtenue est extraite avec de l'éther sulfurique. Après séchage sur $MgSO_4$, et concentration, on distille sous azote R. La base **3** *a* est un liquide jaune $É_{0,04}$ = 134-139°C rougissant rapidement si on ne la conserve pas sous azote et à l'obscurité. Rendement quantitatif.

Synthèse des spiropyrannes **1**. — (*a*) Le mode opératoire est déjà connu ([2]). Le spiropyranne est purifié par chromatographie sur gel de silice ou sur alumine à 4 % d'eau puis cristallisé dans le méthanol ou le mélange méthanol-benzène.

(*b*) 0,01 mole de **3** et 0,01 mole d'aldéhyde dans 20 cm^3 d'éthanol anhydre sont portés au reflux pendant 1 h. Le spiropyranne formé est purifié comme ci-dessus.

(*c*) A 0,01 mole de **4** ([4]) on ajoute un excès d'iodure de méthyle et 20 cm^3 de benzène anhydre. Après 8 h de reflux on laisse reposer un jour et on filtre le précipité obtenu. Ce dernier en suspension dans du benzène est traité par 1 cm^3 de pipéridine. On refroidit, on laisse reposer pendant 1 h et on concentre. Le spiropyranne est purifié comme ci-dessus.

Les spiropyrannes obtenus sont décrits dans le tableau II.

TABLEAU II

Composés	R_3	R'_3	R'_4	R''_4	R'_5	R''_5	F (°C)	Type de synthèse et Rdt (%)
1 *a*	C_6H_5	CH_3	H	H	H	H	185	(*a*) 89; (*b*) 68
1 *b*	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	H	H	130 puis 144	(*a*) 42
1 *c*	$Oi\text{-}C_3H_7$	CH_3	CH_3	CH_3	H	H	137	(*a*) 53; (*c*) 10
1 *d*	OCH_3	CH_3	H	H	CH_3	H	Étalée 172-184	(*a*) 25

Pour tous ces composés $R_6 = NO_2$ et $R_8 = OCH_3$. Les résultats de la microanalyse sont en accord avec les structures proposées.

A titre d'exemple le spectre de RMN 250 MHz du composé **1** *d* est proposé.

Solvant $CDCl_3$/TMS. On lit dans l'ordre = $\delta . 10^{-6}$, multiplicité, couplage (Hz) $R'_5 = CH_3$ 1,41 D (6,5) et 1,44 D (6,5); NCH_3 2,55 S et 2,56 S $H''_5 + H'_4 + H''_4$ 3,10 – 3,78 figure complexe; $R_3 = OCH_3$ 3,86 S + épaulement $R_8 = OCH_3$ 3,92 S et 3,94 S; H_4 5,80 S + épaulement; H_7 7,57 D (2,5) et 7,60 D (2,5); H_5 7,62 D (2,5) et 7,63 D (2,5).

On voit se manifester dans le cas présent l'isomérie géométrique précédemment discutée et qui se confirme par la fusion étalée de **1** *d* (tableau II). L'intégration fournit le pourcentage des isoméries soit 70/30.

CONCLUSION. — Nous avons abordé une série peu exploitée : celle des spiropyrannes thiazolidiniques dont nous attendons beaucoup, eu égard aux propriétés photochromes que les premiers essais laissent entrevoir, et aux multiples possibilités de substitution et d'isomérie géométrique offertes par le cycle thiazolidinique. Ces perspectives seront développées dans un mémoire ultérieur.

La Compagnie CAMECA en la personne de Mme G. Hajdukovic a bien voulu réaliser les spectres de nos spiropyrannes en RMN 250 MHz.

(*) Séance du 21 juillet 1975.

([1]) E. B. KNOTT, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 3038.
([2]) R. GUGLIELMETTI et J. METZGER, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1967, p. 2824.
([3]) J. ROGGERO, *Thèse Sciences*, Marseille, 1964.
([4]) R. KUHN et F. DRAWERT, *Ann. Chem.*, 590, 1954, p. 55.

Laboratoire de Synthèse organique,
Université de Bretagne occidentale
6, *avenue Le Gorgeu,*
29283 *Brest-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse des (alkylthio)-4 hydroxy-8 thia-3 octanone-2.* Note (*) de MM. **Marius Martin** et **Louis Bassery**, présentée par M. Henri Normant.

Les (alkylthio)-4 hydroxy-8 thia-3 octanone-2 sont obtenues par action d'alcanethiols sur le S-thioacétate d'α-tétrahydropyrannyle ou par action de l'acide S-thioacétique sur les (alkylthio)-2 tétrahydropyrannes.

En présence de chlorure d'aluminium, les cycles tétrahydropyranniques substitués en α par un groupement (alkylthio)- se prêtent facilement à la réaction d'ouverture de cycle [1]. Ainsi les alcanethiols réagissent sur le S-thioacétate d'α-tétrahydropyrannyle et conduisent aux (alkylthio)-4 hydroxy-8 thia-3 octanone-2.

(tétrahydropyrannyle)–S–C(=O)–CH₃ + RSH —(AlCl₃, éther)→ HO–(CH₂)₄–CH(S–C(=O)–CH₃)(S–R)

(I) : R = $-C_2H_5$, (III) : R = $-i\text{-}C_3H_7$, (V) : R = $-t\text{-}C_4H_9$.
(II) : R = $-n\text{-}C_3H_7$, (IV) : R = $-n\text{-}C_4H_9$,

L'attaque du S-thioacétate d'α-tétrahydropyrannyle fait intervenir un carbonium stabilisé par résonance analogue à ceux rencontrés dans [2], [3] et [4].

(tétrahydropyrannyle)–S–C(=O)–CH₃ ⇌(AlCl₃) (cycle, O⁺–$\bar{\text{Al}}$Cl₃)–S–C(=O)–CH₃ ⇌ [Cl₃$\bar{\text{Al}}$–O–(CH₂)₄–C⁺H–S–C(=O)–CH₃ ⟷ Cl₃$\bar{\text{Al}}$–O–(CH₂)₄–CH=S⁺–C(=O)–CH₃] —(RSH)→ Cl₃$\bar{\text{Al}}$–O–(CH₂)₄–CH(S⁺HR)–S–C(=O)–CH₃ —(H₂O)→ HO–(CH₂)₄–CH(S–C(=O)–CH₃)(S–R)

La substitution directe sur le carbone α n'est pas à envisager puisque le rendement de la réaction est indépendant de l'encombrement de l'alcanethiol.

On peut également accéder aux (alkylthio)-4 hydroxy-8 thia-3 octanone-2 en effectuant la même réaction entre l'acide S-thioacétique et un (alkylthio)-2 tétrahydropyranne. Pour des raisons opératoires, c'est par cette voie qu'est synthétisé l'hydroxy-8 (méthylthio)-4 thia-3 octanone-2.

(tétrahydropyrannyle)–SR + CH₃–C(=O)–SH —(AlCl₃, éther)→ HO–(CH₂)₄–CH(S–C(=O)–CH₃)(S–R)

(II) : R = $-n\text{-}C_3H_7$, (VI) : R = $-CH_3$

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — A une solution de 0,05 mole de $AlCl_3$ dans 100 ml d'éther anhydre, on ajoute goutte à goutte une solution de 0,05 mole de S-thioacétate d'α-tetrahydropyrannyle et de 0,05 mole d'alcanethiol dans 30 ml d'éther anhydre. On porte à reflux pendant 2 h. Après hydrolyse, on extrait à l'éther; les phases éthérées sont lavées à l'eau et séchées sur sulfate de sodium.

Le mode opératoire de la seconde méthode est identique.

Le S-thioacétate d'α-tétrahydropyrannyle est préparé selon ([5]).

Les (alkylthio)-2 tétrahydropyrannes sont obtenus par addition des alcanethiols au Δ_2-dihydropyranne en présence de H_3PO_4 ([6]).

(ETHYLTHIO)-4 HYDROXY-8 THIA-3 OCTANONE-2, $C_9H_{18}O_2S_2$ (I). — Rdt 79,5 %. $É_{0,2}$ 120°C; n_D^{23} 1,521 0; d_4^{23} 1,086. R.M. 62,34 (calculé 61,14).

Analyse : calculé %, C 48,61; H 8,15; S 28,83; trouvé %, C 48,65; H 7,85; S 28,54.

Infrarouge : ν (OH) 3 400 cm^{-1}; ν ($SCOCH_3$) 1 695, 1 105 et 950 cm^{-1}.

RMN (CCl_4, δ/TMS) : $\underline{H}O$ — $3,80.10^{-6}$ (échangé avec D_2O); $C\underline{H}_2O$ — t à $3,55.10^{-6}$ (J = 6 Hz); $(C\underline{H}_2)_3$ — m entre 1,40 et $2,00.10^{-6}$; $C\underline{H}$ — t à $4,62.10^{-6}$ (J = 6,5 Hz); $C\underline{H}_3CO$ — s à $2,33.10^{-6}$; $C\underline{H}_2S$ — m à $2,54.10^{-6}$; $C\underline{H}_3$ — t à $1,27.10^{-6}$ (J = 7,5 Hz).

HYDROXY-8 (PROPYLTHIO)-4 THIA-3 OCTANONE-2, $C_{10}H_{20}O_2S_2$ (II). — Rdt 76,5 %. $É_{0,3}$ 127°C; n_D^{23} 1,517 3; d_4^{23} 1,071. R.M. 66,80 (calculé 65,79).

Analyse : calculé %, C 50,81; H 8,52; S 27,12; trouvé %, C 50,90; H 8,59; S 26,93.

Infrarouge : ν (OH) 3 400 cm^{-1}; ν ($SCOCH_3$) 1 695, 1 105 et 950 cm^{-1}.

RMN (CCl_4, δ/TMS) : $\underline{H}O$ — $3,40.10^{-6}$ (échangé avec D_2O); $C\underline{H}_2O$ — t à $3,58.10^{-6}$ (J = 6 Hz); $(C\underline{H}_2)_3$, $C\underline{H}_2CH_3$ — m entre 1,40 et $2,00.10^{-6}$; $C\underline{H}$ — t à $4,58.10^{-6}$ (J = 6,5 Hz); $C\underline{H}_3CO$ — s à $2,32.10^{-6}$; $C\underline{H}_2S$ — m à $2,54.10^{-6}$; $C\underline{H}_3$ — t à $0,98.10^{-6}$ (J = 7,5 Hz).

HYDROXY-8 (ISOPROPYLTHIO)-4 THIA-3 OCTANONE-2, $C_{10}H_{20}O_2S_2$ (III). — Rdt 74 %. $É_{0,3}$ 124°C; n_D^{23} 1,513 3; d_4^{23} 1,063. R.M. 66,87 (calculé 65,76).

Analyse : calculé %, C 50,81; H 8,52; S 27,12; trouvé %, C 50,68; H 8,36; S 26,90.

Infrarouge : ν (OH) 3 400 cm^{-1}; ν ($SCOCH_3$) 1 695, 1 105 et 950 cm^{-1}.

RMN (CCl_4, δTMS) : $\underline{H}O$ — $3,83.10^{-6}$ (échangé avec D_2O); $C\underline{H}_2O$ — t à $3,56.10^{-6}$ (J = 6 Hz); $(C\underline{H}_2)_3$ — m entre 1,40 et $2,00.10^{-6}$; $C\underline{H}$ — t à $4,64.10^{-6}$ (J = 6,5 Hz); $C\underline{H}_3CO$ — s à $2,34.10^{-6}$; $C\underline{H}S$ — m à $3,00.10^{-6}$; $C\underline{H}_3$ — d à 1,24 et $1,30.10^{-6}$ (J = 7 Hz).

(BUTYLTHIO)-4 HYDROXY-8 THIA-3 OCTANONE-2, $C_{11}H_{22}O_2S_2$ (IV). — Rdt 82 %. $É_{0,2}$ 138°C; n_D^{23} 1,511 9; d_4^{23} 1,050. R.M. 71,55 (calculé 70,43).

Analyse : calculé %, C 52,76; H 8,85; S 25,60; trouvé %, C 52,65; H 8,67; S 25,38.

Infrarouge : ν (OH) 3 400 cm^{-1}; ν ($SCOCH_3$) 1 695, 1 105 et 950 cm^{-1}.

RMN (CCl_4, δ/TMS) : $\underline{H}O$ — $3,90.10^{-6}$ (échangé avec D_2O); $C\underline{H}_2O$ — t à $3,55.10^{-6}$ (J = 6 Hz); $(C\underline{H}_2)_3$, $(C\underline{H}_2)_2$ — m entre 1,40 et $2,00.10^{-6}$; $C\underline{H}$ — t à $4,58.10^{-6}$ (J = 6,5 Hz); $C\underline{H}_3CO$ — s à $2,34.10^{-6}$; CH_2S — t à $2,58.10^{-6}$; $C\underline{H}_3$ — t à $0,93.10^{-6}$ (J = 6,5 Hz).

HYDROXY-8 (TERT-BUTYLTHIO)-4 THIA-3 OCTANONE-2, $C_{11}H_{22}O_2S_2$ (V). — Rdt 80 %. $É_{0,3}$ 122°C; n_D^{23} 1,511 6; d_4^{23} 1,048. R.M. 71,65 (calculé 70,39).

Analyse : calculé %, C 52,76; H 8,85; S 25,60; trouvé %, C 52,65; H 8,67; S 25,38.

Infrarouge : ν (OH) 3 400 cm^{-1}; ν ($SCOCH_3$) 1 695, 1 105 et 950 cm^{-1}.

RMN (CCl_4, δ/TMS) : <u>H</u>O – $3,80.10^{-6}$ (échangé avec D_2O); $C\underline{H}_2O$ – t à $3,55.10^{-6}$ (J = 6 Hz); $(C\underline{H}_2)_3$ – m entre 1,40 et $2,00.10^{-6}$; C<u>H</u> – t à $4,58.10^{-6}$ (J = 6,5 Hz) : $C\underline{H}_3CO$ – s à $2,33.10^{-6}$; $(C\underline{H}_3)_3$ – s à $1,36.10^{-6}$.

HYDROXY-8 (MÉTHYLTHIO)-4 THIA-3 OCTANONE-2, $C_8H_{16}O_2S_2$ (VI). — Rdt 76 %. $É_{0,2}$ 116°C; n_D^{23} 1,527 5; d_4^{23} 1,116. R.M. 57,43 (calculé 56,50).

Analyse : calculé %, C 46,12; H 7,74; S 30,78; trouvé %, C 46,09; H 7,44; S 30,48.

Infrarouge : ν (OH) 3 400 cm^{-1}; ν ($SCOCH_3$) 1 695, 1 105 et 950 cm^{-1}.

RMN (CCl_4, δ/TMS) : <u>H</u>O – $3,80.10^{-6}$ (échangé avec D_2O); $C\underline{H}_2O$ – t à $3,55.10^{-6}$ (J = 6 Hz) : $(C\underline{H}_2)_3$ – m entre 1,40 et $2,00.10^{-6}$; C<u>H</u> – t à $4,52.10^{-6}$ (J = 6,5 Hz); $C\underline{H}_3CO$ – s à $2,36.10^{-6}$; $C\underline{H}_3S$ – s à $2,14.10^{-6}$.

(*) Séance du 21 juillet 1975.

(1) E. L. ELIEL, B. E. NOWAK et R. A. DAIGNAULT, *J. Org. Chem*, 30, 1965, p. 2448.
(2) E. L. ELIEL, *Record. Chem. Progr.*, 22, 1961, p. 129.
(3) E. L. ELIEL, L. A. PILATO et V. G. BADDING, *J. Amer. Chem. Soc*, 84, 1962, p. 2377.
(4) B. E. LEGETTER et R. K. BROWN, *Can. J. Chem.*, 41, 1963, p. 2671.
(5) M. MARTIN, L. BASSERY et C. LEROY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 4763.
(6) M. MARTIN, L. BASSERY et C. LEROY, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 558.

Laboratoire de Chimie organique III,
Université des Sciences et Techniques de Lille,
B. P. n° 36,
59650 *Villeneuve d'Ascq.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par ellipsométrie et par microanalyse nucléaire de films minces d'oxyde formés sur le titane.* Note (*) de MM. **Jean-Marc Boulben, Daniel David,** M[lle] **Françoise Lepage**, MM. **Jean Bardolle** et **Gérard Béranger,** présentée par M. Georges Chaudron.

Certains résultats concernant la croissance de films minces d'oxyde de titane TiO_2, suivie par ellipsométrie, sont indiqués. La méthode utilisée permet une mesure en semi-continu. Une détermination des épaisseurs a été également réalisée à l'aide de l'analyse nucléaire, après oxydation des échantillons 3 h entre 300 et 360°C. Un écart est observé entre les résultats obtenus par les deux méthodes, l'analyse nucléaire indiquant une épaisseur supérieure d'environ 80 Å à celle mesurée par ellipsométrie. La détermination du nombre d'atomes d'oxygène fixés à l'air à la température ordinaire montre que la différence constatée doit être due à la présence du film formé à l'ambiante. Ce dernier est toutefois fonction de la méthode de préparation de la surface.

La mesure de l'épaisseur de films minces d'oxyde présente une grande importance et diverses méthodes ont été utilisées jusqu'ici dans ce but. Nous avons indiqué dans une Note précédente ([1]) les résultats obtenus pour les films d'oxyde formés sur le molybdène, à l'aide de trois méthodes : la microgravimétrie, l'analyse nucléaire et la spectrophotométrie. Comme nous l'avons déjà souligné, l'analyse nucléaire, développée par Amsel et coll. ([2]), a été appliquée à ce problème des films minces par certains d'entre nous ([3]). Dans la présente Note, nous décrirons les résultats d'une étude comparative par ellipsométrie et par microanalyse nucléaire de la croissance de films d'oxyde formés sur le titane. Dans des publications antérieures, l'étude par ellipsométrie de la croissance de films minces d'oxyde a été décrite pour le niobium et le titane [([4]), ([5])]. Nous rappellerons brièvement certains résultats obtenus pour le titane en insistant plus spécialement sur les comparaisons entre les deux méthodes de mesure.

Le métal utilisé est de l'éponge de titane Kroll dont les impuretés en ppm atomique sont les suivantes :

O	Cr	Zr	Al	Fe
< 750	55	89	50	152

Les échantillons polycristallins, sous forme de plaquettes de 1 cm^2 et d'épaisseur 1 mm, sont d'abord polis aux papiers abrasifs jusqu'au (800) puis chauffés 24 h sous vide (10^{-7} à 10^{-8} Torr) à 800°C pour assurer une recristallisation convenable. Le diamètre moyen du grain obtenu est de 0,1 à 0,4 mm. Les échantillons sont ensuite polis électrolytiquement dans un bain dont la composition est la suivante : 100 ml d'acide lactique ($d = 1,24$); 70 ml d'acide fluorhydrique ($d = 1,16$); 40 ml d'acide sulfurique ($d = 1,63$-$1,69$). Le bain, refroidi par un mélange eau-glace, est constamment agité; la cathode est constituée par trois barreaux de graphite et l'échantillon (anode) est suspendu à un fil de platine. La densité de courant est 0,8 A/cm^2 et la durée de l'opération de l'ordre de 2 mn. Un lavage soigné à l'eau et à l'alcool précède un traitement thermique identique au premier ([5]).

Les essais d'oxydation ont été effectués sous une pression de 10 Torr d'oxygène, à des températures allant de 300 à 420°C. Dans tous les cas, l'échantillon était préchauffé sous vide (10^{-7} Torr) à la température de l'expérience, pendant 1 h, dans une enceinte réactionnelle construite et adaptée à l'ellipsomètre. Rappelons brièvement le principe de la méthode : une lumière monochromatique (raie verte du mercure $\lambda = 5\,461$ Å) traverse d'abord un polariseur, puis un compensateur qui donne une polarisation elliptique. L'ellipticité doit être telle qu'après réflexion sur l'échantillon on obtienne une polarisation rectiligne, de façon à pouvoir éteindre la lumière réfléchie par un analyseur et vérifier l'extinction à l'aide d'un photomultiplicateur. Une technique d'exploitation des données expérimentales à l'aide de calculateurs électroniques, développée par Abeles et coll. ([6]), permet, moyennant la détermination préalable de l'indice du métal de départ, d'obtenir l'indice et l'épaisseur du film d'oxyde à partir des positions du polariseur et de l'analyseur.

Pour réaliser une réaction, l'oxygène est introduit dans l'enceinte à ultra-vide dont le vide limite est de 6.10^{-9} Torr à la température ordinaire. L'intérêt du dispositif réside dans le couplage de l'ellipsomètre et de l'enceinte chauffante, ce qui rend possibles des mesures en semi-continu à différents instants de la réaction et diverses pressions et températures. On peut ainsi tracer, avec un même échantillon, la courbe de croissance de la couche d'oxyde dans les conditions choisies. Cet oxyde, dont la nature a été déterminée par diffraction d'électrons et par méthode ESCA, est du TiO_2. La cinétique s'est révélée être de type parabolique ([4]).

Nous avons rappelé dans la Note consacrée au molybdène un certain nombre de détails relatifs à la méthode nucléaire ([1]). Nous indiquerons simplement que la réaction nucléaire utilisée est $^{16}O\,(d, p)\,^{17}O^*$ et que les deutons incidents ont une énergie de 900 keV. La comparaison pour le dosage de l'oxygène se fait par référence à un étalon d'oxyde de tantale Ta_2O_5. Les résultats obtenus par ellipsométrie et analyse nucléaire sont comparés dans le tableau I.

TABLEAU I

Conditions d'oxydation			Analyse nucléaire		
Température (°C)	Temps (h)	Ellipsométrie (Å)	(at/cm²) (.10¹⁵)	(Å)	Écarts (Å)
300	3	90	104	160	70
300	3	90	112	180	90
320	3	150			80
325	3		146	230	
360	3	320	274	430	110

Les résultats expérimentaux obtenus par la méthode nucléaire sont exprimés en atomes/cm² et traduits en épaisseurs équivalentes, sachant que l'oxyde formé est TiO_2 et en prenant pour valeur de sa densité $d = 4{,}26$.

On peut noter que l'épaisseur mesurée par analyse nucléaire est supérieure d'environ 80 Å à celle mesurée par ellipsométrie. Ces résultats nous ont conduits à penser que les différences observées par les deux méthodes provenaient du film initial d'oxyde formé

à l'air après le second recuit du métal. En effet, les échantillons de titane étaient initialement passés à l'air après le deuxième traitement thermique. Le préchauffage sous vide à la température de l'expérience ne serait dans ce cas pas suffisant pour assurer la dissolution du film d'oxyde superficiel dans le métal. La mesure ellipsométrique donnerait en conséquence l'épaisseur du film formé seulement au cours de l'oxydation à chaud. Nous avons supposé ici que le film superficiel, formé à froid et pris comme état de référence, ne subissait pas de modification au cours des traitements ultérieurs à chaud. Ceci nous a conduits à déterminer par analyse nucléaire les épaisseurs équivalentes de films formés à l'air à la température ambiante. Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau II pour différents états de surface.

TABLEAU II

État de surface	Atomes/cm² (.10^{15})	Å
Poli papier	150	230
Poli papier + polissage électro et traitement final sous vide	42	1er éch. 70
	46	2e éch. 70

On voit que le polissage aux papiers abrasifs sous eau entraîne la formation d'un film épais; les autres traitements conduisent à une couche d'environ 70 Å d'épaisseur qui correspond à peu près à la différence observée précédemment entre les mesures ellipsométriques et nucléaires. Ce résultat est en accord avec les dosages effectués antérieurement (7).

On peut donc conclure que cette différence est due à la formation d'un film à la température ambiante. Ce dernier résultat nous a incités à comparer des mesures effectuées par ellipsométrie et analyse nucléaire dans le cas du molybdène. La différence obtenue correspond à environ 30 Å, ce qui semble bien dû, là aussi, au film formé à l'air à la température ambiante. Nous avions en effet indiqué une épaisseur de 25 à 30 Å pour celui-ci (1).

L'ensemble des mesures effectuées par ellipsométrie et analyse par réaction nucléaire nous ont donc permis de mettre en évidence les données fournies par chaque méthode pour la détermination de l'épaisseur des films minces d'oxyde. L'ellipsométrie, si elle présente l'avantage de permettre des mesures en semi-continu, offre l'inconvénient de nécessiter un état de référence pour le métal et on mesure essentiellement l'écart avec cet état de référence. L'analyse par réaction nucléaire est, elle, une méthode nécessairement discontinue mais de très grande sensibilité, d'une excellente reproductibilité qui donne la totalité de l'oxygène fixé à la surface de l'échantillon.

Travail effectué dans le cadre des RCP nos 157 et 244 du CNRS.

(*) Séance du 28 juillet 1975.

(1) F. Lepage, D. David et J. Bardolle, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 263

(2) G. Amsel et D. Samuel, *Phys. Chem. Sol.*, 23, 1962, p. 1707; G. Amsel, *Anal. Chem.*, 39, 1967, p. 1689; G. Amsel, J. P. Nadai, E. D'Artemare, D. David, E. Girard et J. Moulin, *Nucl. Inst. Meth.*, 92, 1971, p. 481.

([3]) G. Amsel, D. David, G. Béranger et P. Boisot, *Rev. Phys. appl.*, 3, 1968, p. 373-386; G. Béranger, P. Boisot, P. Lacombe, G. Amsel et D. David, *Rev. Phys. appl.*, 5, 1970, p. 383; P. Boisot, *Thèse*, Orsay, 1972; D. David, *Thèse*, Paris, avril 1973.

([4]) G. Dalibard et J. Bardolle, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 831-834; G. Dalibard, *Thèse*, Orléans, 1970.

([5]) J.-M. Boulben, S. Demianiw et J. Bardolle, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 1199-1202.

([6]) F. Abeles et M. L. Theye, *Surface Science*, 5, 1966, p. 325.

([7]) G. Béranger, D. David, E. A. Garcia et X. Lucas, *Rev. Phys. appl.*, 10, 1975, p. 87.

J.-M. B., F. L. et J. B. :

Laboratoire de Chimie des Solides,
Université d'Orléans et C. R. C. C. H. T
(C. N. R. S.),
45000 *Orléans;*

D. D. :

Groupe de Physique des Solides
de l'École normale supérieure,
Université de Paris VII,
75000 *Paris;*

G. B. :

Division des Matériaux,
Département de Génie Mécanique,
Université de Compiègne,
60200 *Compiègne.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mesure des constantes d'équilibre des réactions d'addition de l'ammoniac, des acides aminés et des amines sur le propanal en solution aqueuse.* Note (*) de MM. **Claude Bordat**, **Bernard Gaux** et **Philippe Le Henaff**, présentée par M. Georges Champetier.

La formation de dérivés monohydroxypropylés dans le cas de 17 aminoacides, 11 amines et l'ammoniac, a été mise en évidence dans les mélanges aqueux « propanal + composés aminés ». Les constantes d'équilibre ont été mesurées et comparées à celles données par le formaldéhyde et l'éthanal. Les dérivés monohydroxypropylés de l'ammoniac et de la méthylamine se trimérisent en hexahydrotriazines. Des réactions parasites de type « aldolisation-crotonisation » sont observées.

Les travaux concernant l'étude des réactions d'addition et de condensation des acides aminés, des amines et de l'ammoniac avec différents aldéhydes aliphatiques présentent maintenant un intérêt certain, particulièrement en chimie biologique. C'est pourquoi, nous nous sommes proposé d'étudier ces réactions en choisissant comme aldéhyde le propanal, poursuivant et étendant ainsi les travaux concernant la réactivité du formol et de l'acétaldéhyde [([1]), ([2]), ([3])].

PARTIE THÉORIQUE. — Le propanal (F) réagissant en milieu aqueux alcalin sur les acides aminés ou sur les amines conduit aux dérivés d'hydroxypropylation (M), suivant la réaction réversible (I), sans qu'il soit possible de mettre en évidence d'autres composés, soit de dihydroxypropylation, soit de trimérisation. L'imine pouvant résulter de la déshydratation de M n'a pas été observée.

$$\text{(I)}\qquad \underset{(A)}{R-NH_2} + \underset{(F)}{EtCHO} \overset{L_M}{\rightleftarrows} \underset{(M)}{R-NH-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-Et}$$

avec comme expression de la constante d'équilibre L_M : $L_M = [M]/([F]\times[A])$.

Les valeurs des constantes L_M, dans le cas de 17 acides aminés et de 11 amines, ont été déterminées et comparées à celles déjà obtenues dans le cas du formol [([1]), ([2])] et de l'acétaldéhyde [([3]), ([4])]. C'est ainsi que nous avons noté une similitude très nette de comportement entre propanal et éthanal, puisque ces deux aldéhydes donnent lieu, d'une part à des valeurs de L_M sensiblement identiques, pour un même dérivé aminé opposé, et d'autre part, aux mêmes réactions parasites d'aldolisation-crotonisation; en effet, les produits secondaires identifiés (propionaldol et méthyl-2 pentène-2 al-1) sont les homologues supérieurs de ceux déjà mis en évidence dans le cas de l'acétaldéhyde (aldol et crotonaldéhyde) ([5]).

D'une manière générale, nous avons prouvé, dans le cas des acides aminés et de la plupart des amines, l'absence du dérivé de trimérisation T issu de M, de type hexahydrotriazine, qui a cependant été observé dans le cas des réactions du formol et des

dérivés aminés. Toutefois, ce trimère T a été nettement caractérisé lorsqu'on oppose au propanal l'ammoniac; également, dans le cas de la méthylamine, on met en évidence la présence du trimère correspondant, avec quelques difficultés il est vrai,

(II) $$3\,R{-}NH_2 + 3\,EtCHO \overset{L_T}{\rightleftharpoons} (T) + 3\,H_2O$$

(A) (F) (T) : cycle hexahydrotriazine à trois N–R et trois C–Et

avec R = H, CH_3 et $L_T = [T]/([A]^3 \times [F]^3)$.

Dans ces deux cas, la formation du trimère dérivé du propanal est à rapprocher de celle déjà observée lorsqu'on met en jeu l'ammoniac et l'éthanal ([3]), ou la méthylamine et l'éthanal ([6]).

De même, seuls l'ammoniac et la méthylamine donnent avec le propanal un dérivé de dihydroxypropylation (D) suivant la réaction réversible (III) :

(III) $$R{-}NH_2 + 2\,EtCHO \overset{L_D}{\rightleftharpoons} R{-}N(CHOH{-}Et)_2$$

(A) (F) (D)

avec R = H, CH_3 et $L_D = [D]/([A] \times [F]^2)$.

Enfin, en opérant en milieu légèrement acide (pH 2 à 3), on observe bien la forme protonée du composé M formée suivant la réaction (IV) :

(IV) $$R{-}NH_3^+ + Et{-}CHO \overset{L_{M^+}}{\rightleftharpoons} R{-}\overset{+}{N}H_2{-}CH(OH){-}Et$$

(A^+) $(F)^+$ (M^+)

avec comme expression de la constante d'équilibre L_{M^+}, $L_{M^+} = [M^+]/([A^+] \times [F])$.

Les valeurs de ces constantes, généralement déterminées à 0 et 25°C sont résumées dans le tableau suivant qui comprend également les ΔH correspondants. Précisons que, tout comme dans nos travaux précédents, nous exprimons les constantes L_M relatives aux acides aminés et aux amines, en considérant le propanal totalement hydraté, ceci afin de permettre des comparaisons valables avec le formol qui est hydraté à 100 % en solution aqueuse. Compte tenu de cette convention, nous utiliserons le symbole L_M^0 au lieu du symbole L_M qui représente la constante expérimentale. L'ensemble de nos résultats suggère que la valeur de la constante L_M^0 semblerait dépendre principalement de deux facteurs. D'une part, une influence stérique interviendrait au niveau du carbone porteur du groupe amino, la valeur de L_M^0 diminuant en fonction de l'accroissement de l'encombrement stérique. D'autre part, il faut envisager une influence possible des substituants et de la longueur de la chaîne hydrocarbonée. L'un d'entre nous a d'ailleurs tenté d'avancer

une interprétation chiffrée de ces différents facteurs (7). Une étude conduite à partir de molécules comprenant des substituants variés devrait permettre de vérifier plus précisément ces hypothèses.

TABLEAU

Valeurs des constantes L^{o}_{M} *et* $L^{o}_{M^+}$ *à 0 et 25°C*

Dérivés aminés	L^{o}_{M} 0°C	L^{o}_{M} 25°C	− ΔH (kcal)	$L^{o}_{M^+}$ à 25°C
α alanine	28 ± 2	20 ± 1,5	2,2 ± 0,5	–
α phénylalanine	41 ± 3	28,5 ± 1,5	2,4 ± 0,5	–
Valine	41,5 ± 5	33,5 ± 2	1,4 ± 0,5	–
Leucine	43 ± 3	32 ± 1,5	2 ± 0,5	–
Isoleucine	41 ± 3	30 ± 1,5	2,1 ± 0,5	–
Acide aspartique	57,5 ± 6	29 ± 2	4,5 ± 0,5	–
Méthionine	52,5 ± 7	34 ± 1,5	2,9 ± 0,5	–
α méthyl α alanine	4 ± 0,5	2,5 ± 0,5	3 ± 0,5	–
Sarcosine	2,5 ± 0,5	2,2 ± 0,5	0,9 ± 0,5	–
Taurine	95 ± 7	60 ± 2	3 ± 0,5	–
Glycine	49,5 ± 5	32,5 ± 4	2,8 ± 0,5	0,1
β alanine	156 ± 6	96 ± 3	1,8 ± 0,5	0,18
Acide amino-4 butanoïque	204 ± 8	141 ± 7	2,4 ± 0,5	0,2
Acide amino-5 pentanoïque	212 ± 10	158 ± 6	2,3 ± 0,5	0,2
Acide amino-6 hexanoïque	236 ± 10	170 ± 10	2,2 ± 0,5	0,2
Acide amino-8 octanoïque	233 ± 12	182 ± 10	1,7 ± 0,5	0,21
Acide amino-11 undécanoïque	–	170 ± 15	–	–
Méthylamine	–	195 ± 15	–	0,21
Éthylamine	196 ± 15	122 ± 5	3,2 ± 0,5	0,19
Isopropylamine	109 ± 10	80 ± 8	2 ± 0,5	0,16
Ter-butylamine	–	8,5 ± 0,5	–	–
n-propylamine	–	180 ± 12	–	0,2
n-butylamine	–	224 ± 15	–	0,2
n-pentylamine	–	224 ± 15	–	0,2
Isopentylamine	–	204 ± 15	–	0,19
Phényléthylamine	–	190 ± 12	–	–
Benzylamine	–	130 ± 6	–	–
Morpholine	19	13 ± 1	2,5	–

Ammoniac (constante tenant compte de l'hydration réelle du propanal) : $L_M = 0,30$; $L_D = 2,2.10^{-4}$; $L_T = 1,2.10^{8}$ à 25°C

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Les modes opératoires détaillés ainsi que les procédés de calcul applicables dans chaque cas particulier ont été décrits par Bordat (7).

Les constantes L_M et L_D ont été mesurées en utilisant la méthode potentiométrique de Levy [(2), (3), (8), (9)].

La cryométrie [(1), (3)] a permis de vérifier dans le cas général la présence des seuls dérivés M, et dans le cas de la méthylamine et de l'ammoniac, la présence des dérivés T.

Le dosage au sulfite acide [(2), (3), (10)] a confirmé la formation quasi-exclusive des composés M dans le cas des acides aminés et des amines. Cette méthode a aussi permis d'atteindre les composés M^+. Le dosage au sulfite neutre a bien vérifié la présence du trimère T dans le cas de l'ammoniac.

(*) Séance du 26 mai 1975.

(1) Ph. Le Henaff, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3113.
(2) P. F. Feraud et Ph. Le Henaff, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 1968.
(3) B. Gaux et Ph. Le Henaff, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 2501.
(4) B. Gaux et Ph. Le Henaff, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1093.
(5) B. Gaux et Ph. Le Henaff, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1331.
(6) W. E. Hull, B. D. Sykes et B. M. Babior, *J. Org. Chem.*, 38, 1973, p. 2931.
(7) C. Bordat, *Thèse*, C. N. A. M., 1974.
(8) M. Levy, *J. Biol. Chem.*, 99, 1933, p. 667.
(9) M. Levy et D. E. Silberman, *J. Biol. Chem.*, 118, 1937, p. 723.
(10) T. D. Stewart et W. E. Bradley, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 4172.

Laboratoire de Chimie organique approfondie,
Faculté de Technologie,
B. P. n° 6043,
45017 *Orléans-La-Source.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Cristallisation sous champ ultrasonore d'un liquide organique surfondu formant un verre.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Mazeau** et **Jerzy Zarzycki**, transmise par M. Ivan Peyches.

On étudie qualitativement l'influence des ultrasons de puissance de fréquence 20 kHz sur la cristallisation d'un liquide organique qui forme un verre (la pipérine). On montre que les ultrasons appliqués à partir de la température de fusion du cristal et au cours du refroidissement du liquide favorisent pour de faibles surfusions la nucléation de la phase cristalline et conduisent dans certaines conditions à une cristallisation relativement uniforme. La nucléation de la phase cristalline et l'homogénéité de la cristallisation apparaissent comme des conséquences de la cavitation produite dans le liquide par les ultrasons.

L'action des ultrasons sur la cristallisation des liquides qui ne forment pas des verres et des solutions sursaturées est connue depuis longtemps ([1]). En général, la cristallisation obtenue est plus fine et plus homogène. Les mécanismes exacts mis en jeu ne sont pas connus et la recherche est encore essentiellement expérimentale. La cavitation produite dans le liquide qui se transforme est à la base de ces mécanismes ([2]).

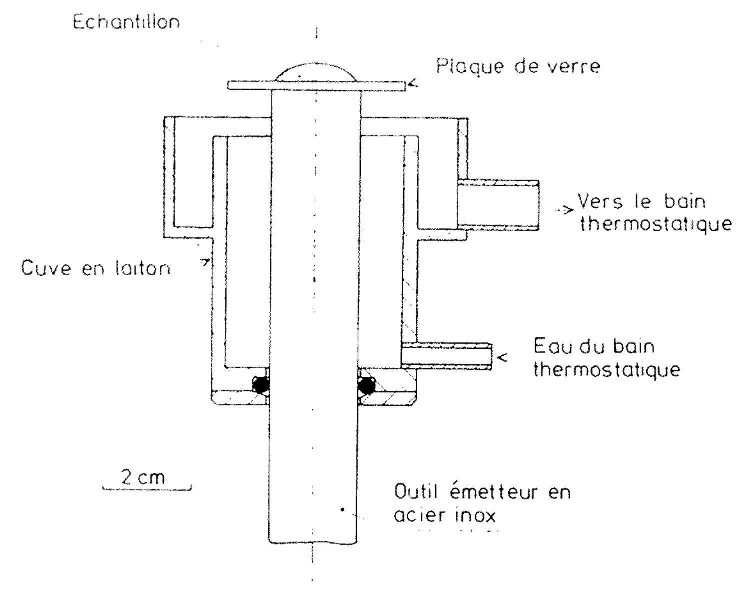


Fig. 1. — Schéma de la platine chauffante utilisée pour la cristallisation de la pipérine sous champ ultrasonore.

En ce qui concerne la cristallisation des liquides qui forment des verres au cours du refroidissement, il n'existe pas à notre connaissance de publication scientifique qui montre clairement un effet des ultrasons.

Dans la présente Note, nous étudions qualitativement l'action des ultrasons de fréquence 20 kHz sur la cristallisation d'un liquide organique formant un verre. Le traitement ultrasonore est fait à partir de la température de fusion et au cours du refroidissement de ce liquide.

VERRE ÉTUDIÉ. — Le verre organique choisi est la pipérine. Son domaine de transformation déterminé par A. T. D. est compris entre 7 et 11°C pour un refroidissement normal du liquide. La température de fusion des cristaux est 129°C. Tammann ([3]) rapporte que la courbe de nucléation de ce verre s'étend de 0 à 80°C et que le vieillissement de la préparation (plusieurs fusions successives) diminue le nombre de germes formés. Nous utiliserons cette remarque afin de réduire la vitesse de cristallisation en présence d'ultrasons.

MÉTHODE EXPÉRIMENTALE. — L'ensemble d'émission des ultrasons de fréquence 20 kHz est celui qui a été utilisé dans une étude précédente ([4]). La platine chauffante comprend essentiellement une cuve en laiton (*fig.* 1) qui reçoit en continu, l'eau d'un bain thermostatique maintenu à 90°C. Cette cuve est fixée sur un outil émetteur en acier inoxydable par un joint d'étanchéité. Une plaque de verre à vitre collée à l'extrémité de l'outil sert de support à l'échantillon; sa température d'équilibre est 55°C. Après la fusion et le vieillissement dans un four à 140°C, la pipérine (environ 0,3 g) est versée sur la plaque de verre. Les ultrasons sont appliqués en continu, immédiatement après la coulée. La puissance électrique d'alimentation de l'émetteur est limitée à 100 W par la liaison outil-plaque de verre. La température est relevée à l'aide d'un thermocouple qui plonge dans la pipérine sans être en contact avec la plaque.

A la fin du traitement, l'échantillon est trempé à l'eau froide. Pour l'observation au microscope optique. on étire à l'aide d'un scalpel une fine pellicule que l'on dépose sur une lame porte-objet. L'examen est fait aussitôt après l'étirage par transmission et entre polariseurs croisés.

EFFET DES ULTRASONS SUR LA CRISTALLISATION. — Lorsqu'on coule la pipérine liquide sur la plaque maintenue à 55°C, elle se refroidit. Les ultrasons permettent d'atteindre au cours du refroidissement une température voisine de 100°C pour une puissance de 70 W. Dès leur application, on peut voir l'apparition au sein du liquide de fines bulles ou cavités dont le diamètre a pour ordre de grandeur 0,1 mm. Celles-ci se forment en continu à l'interface plaque de verre-pipérine et elles naissent seulement en quelques endroits (en général 3 ou 4).

A partir de ces sources, elles forment des ramifications et se déplacent rapidement provoquant ainsi une agitation violente du liquide. C'est ce qu'on appelle la *cavitation* par ultrasons ([5]). Celle-ci entraîne simultanément le dégazage du liquide. Le traitement ultrasonore se poursuivant, il apparaît une légère opacité dans tout le volume et dans le même temps, la cavitation diminue. L'opacité traduit la cristallisation du liquide surfondu.

Un exemple est donné dans la planche I A (*a*); l'échantillon de pipérine « vieillie » présente une cristallisation en volume relativement homogène. Dans les mêmes conditions (température et temps), on n'observe pas de cristallisation dans un échantillon traité sans ultrasons. Par un traitement thermique de longue durée en deux étapes (nucléation et

EXPLICATION DES PLANCHES

Planche I

(A) Mise en évidence de l'effet des ultrasons sur la cristallisation de la pipérine : (*a*) 15 s de traitement ultrasonore (température maximale : 100°C) suivi de 15 s sans ultrasons, puissance : 70 W. (*b*) Traitement sans ultrasons : 10 mn à 50°C et 15 mn à 87°C.

(B) Influence du temps de traitement ultrasonore sur la cristallisation de la pipérine, puissance : 70 W, température maximale : 100°C. (*c*) 15 s et 15 s sans ultrasons, (*d*) 25 s, (*e*) 30 s.

100 µ

(*a*)

100 µ

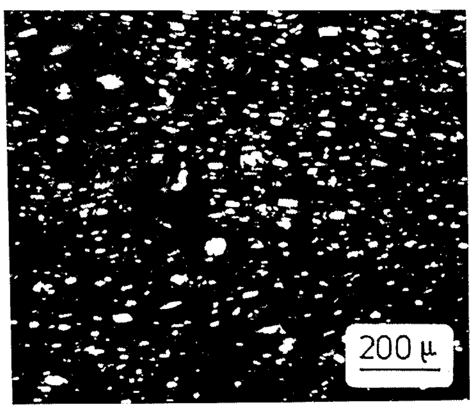
(*b*)

200 µ

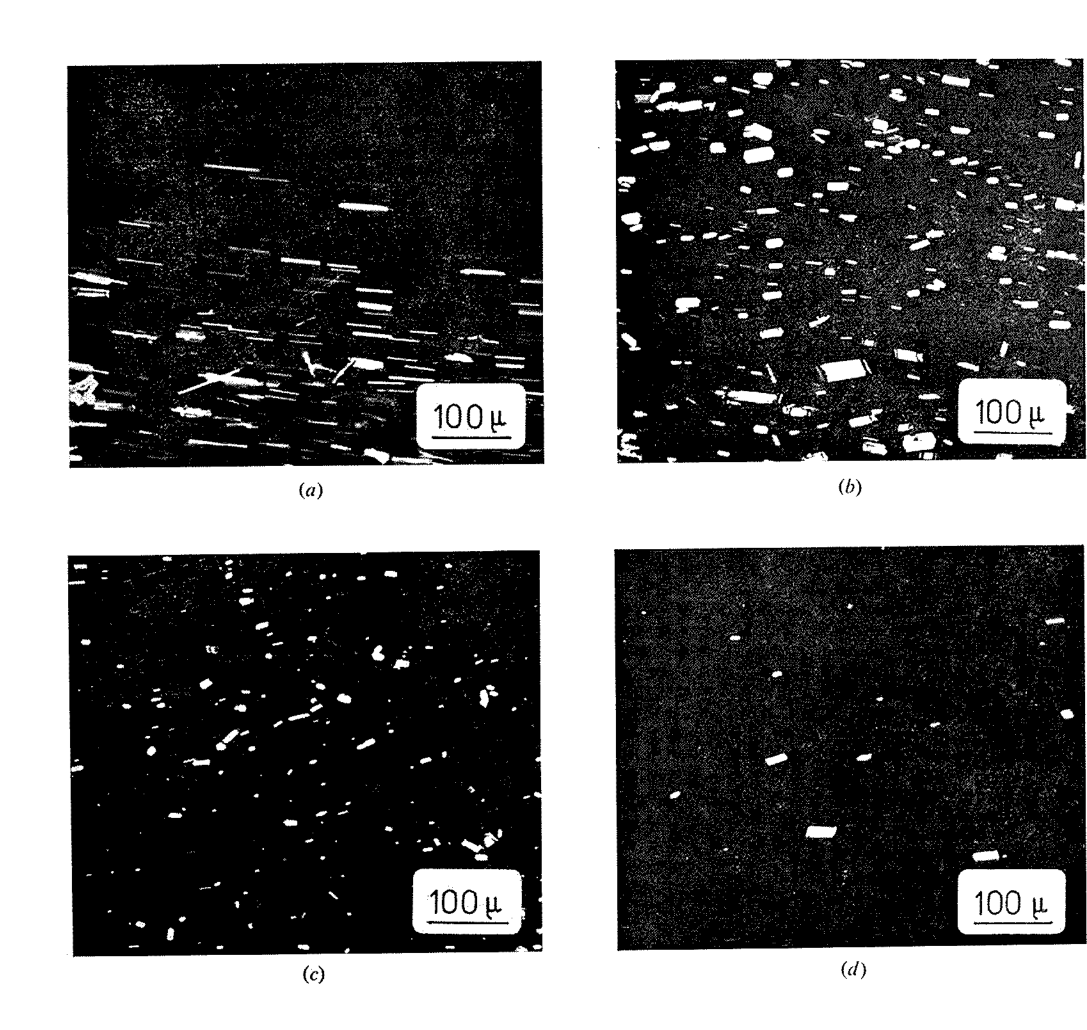
(*c*)

200 µ

(*d*)



(*e*)



(a) (b)

(c) (d)

Planche II

Influence de la puissance sur la cristallisation de la pipérine. (*a*) 20 W pendant 40 s, (*b*) et (*c*) 40 W pendant 25 s et (*d*) 100 W pendant 80 s.

croissance) on obtient seulement quelques cristaux qui se développent à la surface de l'échantillon [planche I A (*b*)]. Nous mettons ainsi en évidence un effet très important dû aux ultrasons. La cristallisation du liquide surfondu semble liée principalement à la cavitation produite par les ultrasons dans un domaine de température (80 à 100°C) où la nucléation de la phase cristalline est normalement négligeable.

L'influence du temps de traitement ultrasonore sur la cristallisation est difficile à mettre en évidence d'une manière reproductible. Ceci est dû principalement à la durée relativement courte du traitement de conversion du verre en matériau vitro-cristallin en présence d'ultrasons. Toutefois, on a pu noter (planche I B) que le nombre de cristaux formés augmente au cours du temps.

Leur taille diminue et présente une plus grande dispersion [(*d*) et (*e*)]. Cette observation suggère que la cavitation produite au voisinage des cristaux peut entraîner leur fracture et leur dispersion dans le verre.

L'influence de la puissance du champ ultrasonore sur la cristallisation du liquide est donnée dans la planche II. La cavitation, l'agitation et la température atteinte avec les ultrasons augmentent avec la puissance. D'une manière générale, lorsque les mouvements des cavités sont faibles, le nombre de cristaux est plus élevé dans les régions où s'amorce la cavitation (*a*). La cristallisation est d'autant plus uniforme que l'agitation du liquide due aux déplacements des bulles est plus violente [(*b*), (*c*) et planche I B]. L'utilisation d'une puissance élevée (*d*) provoque un échauffement important qui amène le liquide à une température voisine du point de fusion; il en résulte une cristallisation très faible.

En conclusion, l'application des ultrasons au cours du refroidissement de la pipérine entraîne par l'intermédiaire de la cavitation, la nucléation de la phase cristalline dans la zone de métastabilité. L'agitation du liquide créée par le mouvement des cavités conduit à une cristallisation relativement uniforme. Dans une Note précédente (4), nous avons montré que le traitement ultrasonore du verre pour des surfusions plus importantes (domaine de transformation) ne modifie pas le changement de phase verre-cristal. Cette étude qualitative aux faibles surfusions ou encore dans un domaine où la viscosité du liquide permet la cavitation ouvre une voie de recherche intéressante en ce qui concerne les verres susceptibles de former des matériaux vitrocéramiques.

(*) Séance du 21 juillet 1975.

(1) A. P. KAPUSTIN, *The Effect of Ultrasound on the Kinetics of Crystallization*, Consultants Bureau, 1963.

(2) S. L. HEM, *Ultrasonics*, octobre 1967, p. 202-207.

(3) G. TAMMANN, *Z. Physikal. Chem.*, 25, 1898, p. 452.

(4) J. P. MAZEAU et J. ZARZYCKI, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 417.

(5) B. E. NOTLINGK, *Encyclopedia of Physics*, *Acoustics*, II, XI/2, p. 259.

Laboratoire des Verres du C. N. R. S.,
Laboratoire de Science des Matériaux,
Université de Montpellier II,
34060 *Montpellier Cedex.*

CHIMIE DES SOLIDES. — *Sur de nouveaux oxydes lamellaires de formule* $K_x(In_xM_{1-x})O_2$ (M = Zr, Hf, Sn, Pb). Note (*) de MM. **Claude Delmas, Claude Fouassier** et **Paul Hagenmuller**, présentée par M. Henri Moureu.

L'étude cristallochimique des systèmes $KInO_2$-MO_2 dans lesquels M est un élément IV A ou IV B a permis d'isoler des phases lamellaires $K_x(In_xM_{1-x})O_2$ dont la couche en élément alcalin comporte un taux élevé en lacunes. Ce sont les premiers matériaux caractérisés par une structure à feuillets qui soient simultanément des isolants électroniques et des conducteurs ioniques.

Lors de l'étude des systèmes A_xMO_2 (A = Na, K; M = Cr, Mn, Co) ($x \leqq 1$) un grand nombre de phases lacunaires comportant des structures à couches avaient été mises en évidence ([1]). Elles étaient toutes caractérisées par l'existence de feuillets d'octaèdres (MO_6) à arêtes communes, entre lesquels s'inséraient les ions alcalins. Elles différaient par le polyèdre de coordination de l'alcalin (prisme ou octaèdre) et par l'ordre de succession des feuillets.

Au sein de sites équivalents, un même élément de transition M était simultanément présent à deux nombres d'oxydation différents : + III et + IV. Toutes les phases obtenues présentaient l'inconvénient du point de vue du stockage électrochimique d'être des conducteurs électroniques. La mobilité des électrons *d* au sein des feuillets entraînait soit des propriétés métalliques comme dans le cas du cobalt ([2]), soit un caractère semi-conducteur à faible énergie d'activation comme dans le cas du chrome ([3]) ou du manganèse ([4]).

Il nous a paru intéressant de préparer des phases de structure analogue, mais ne présentant plus de conductivité électronique, dans lesquelles pourrait être mis en évidence un transport ionique dû à la migration des ions alcalins insérés entre les feuillets $(MO_2)_n$ grâce à la présence de lacunes. C'est dans ce but que nous avons étudié les systèmes $KInO_2$-MO_2 (M étant le zirconium, le hafnium, l'étain et le plomb).

MÉTHODES DE PRÉPARATION. — Pour chaque système une phase lacunaire de formule générale $K_x(In_xM_{1-x})O_2$ a été mise en évidence. x est voisin de 0,72 lorsque l'élément tétravalent est le zirconium, le hafnium et l'étain. La phase relative au plomb comporte un domaine d'existence : $0{,}67 \leqq x \leqq 0{,}80$. Pour les valeurs de x supérieures à celles indiquées ci-dessus on obtient un mélange de la phase précédente et de l'oxyde $KInO_2$.

Les phases contenant le zirconium et le hafnium sont obtenues par synthèse directe selon les réactions :

$$0{,}72\,K_2O + 0{,}72\,In_2O_3 + 0{,}56\,ZrO_2 \rightarrow 2\,K_{0,72}(In_{0,72}Zr_{0,28})O_2,$$

$$0{,}72\,K_2O + 0{,}72\,In_2O_3 + 0{,}56\,HfO_2 \rightarrow 2\,K_{0,72}(In_{0,72}Hf_{0,28})O_2.$$

Les préparations sont effectuées à 900°C en tubes scellés d'or.

Afin d'éviter la formation d'étain ou de plomb divalent, les phases contenant ces éléments ont été préparées sous courant d'oxygène à 900°C selon les réactions :

$$1{,}44\,KOH + 0{,}72\,In_2O_3 + 0{,}56\,SnO + 0{,}28\,O_2 \rightarrow 2\,K_{0,72}(In_{0,72}Sn_{0,28})O_2 + 0{,}72\,H_2O\nearrow$$

$$2x\,KOH + x\,In_2O_3 + 2(1-x)\,PbO_2 \rightarrow 2\,K_x(In_xPb_{1-x})O_2 + x\,H_2O\nearrow$$

$$\text{avec}\quad 0{,}67 \leqq x \leqq 0{,}80$$

Les phases obtenues sont blanches, à l'exception de celle du plomb qui comporte une légère coloration jaune clair : le caractère d'isolant électronique est ainsi confirmé.

Lorsque l'élément tétravalent est le titane aucune phase lamellaire n'a pu être isolée.

ÉTUDE STRUCTURALE. — Les quatre phases sont isotypes de $K_{0,67}$ CoO_2 (P2) caractérisé par un empilement AABB des oxygènes, le cobalt comportant une coordinence octaédrique, tandis que l'élément alcalin occupe des sites prismatiques.

TABLEAU

Paramètres cristallins des phases obtenues

M	Zr	Hf	Sn	Pb
a (Å)...........	3,245 ± 0,005	3,227 ± 0,005	3,224 ± 0,005	3,260 ± 0,005
c (Å)...........	12,60 ± 0,02	12,65 ± 0,02	12,62 ± 0,02	12,61 ± 0,02

Elles cristallisent donc dans le système hexagonal; les paramètres de la maille sont rassemblés au tableau. Les paramètres de la phase K_x (In_xPb_{1-x}) O_2 $(0,67 \leqq x \leqq 0,80)$ ne présentent pas de variation décelable à la diffraction X.

Aucune raie de surstructure indiquant un ordre indium/élément tétravalent ou potassium/lacune n'apparait sur les divers spectres Guinier.

CONCLUSION. — L'étude des systèmes A_xMO_2 avait permis de montrer que, comme les sulfures, les oxydes pouvaient comporter des structures à feuillets. Mais ces phases étaient des conducteurs électroniques. Ce travail montre qu'il est possible également de préparer des isolants électroniques dont les feuillets sont séparés par des couches d'alcalins comportant des lacunes.

Une étude de la conductivité ionique par la méthode des impédances complexes est en cours sur ces phases et d'autres qui en dérivent.

(*) Séance du 28 juillet 1975.

(1) C. FOUASSIER, C. DELMAS et P. HAGENMULLER, *Mat. Res. Bull.*, 10, 1975, p. 443.
(2) C. DELMAS, C. FOUASSIER et P. HAGENMULLER, *J. Sol. State Chem.*, 13, 1975, p. 165.
(3) C. DELMAS, M. DEVALETTE, C. FOUASSIER et P. HAGENMULLER, *Mat. Res. Bull.*, 10, 1975, p. 393.
(4) C. DELMAS et C. FOUASSIER, *Z. Anorg. Allg. Chem.* (en cours de parution).

Laboratoire de Chimie du Solide du C. N. R. S.,
Université de Bordeaux I,
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence.*

MÉTALLURGIE. — *Activité des constituants des alliages* Fe-Ni *déterminée à partir des mesures d'équilibres en présence d'une phase oxyde.* Note (*) de Mme **Marie-Chantal Trinel-Dufour** et M. **Pierre Perrot**, présentée par M. Georges Champetier.

L'activité du fer dans les alliages Fe-Ni est determinée à 1 000°C à partir des équilibres CO-CO_2. Les résultats font apparaître un écart négatif à l'idéalité plus important que celui généralement admis. La stabilité d'excès de l'alliage présente un maximum vers 25 % Fe, traduisant l'existence d'un ordre au voisinage de Ni_3Fe.

Les mesures d'activité du fer dans les alliages Fe-Ni [(1) à (4)] diffèrent légèrement mais sont en accord sur le fait que les solutions solides, approximativement régulières, ne présentent qu'un écart négatif très faible à l'idéalité.

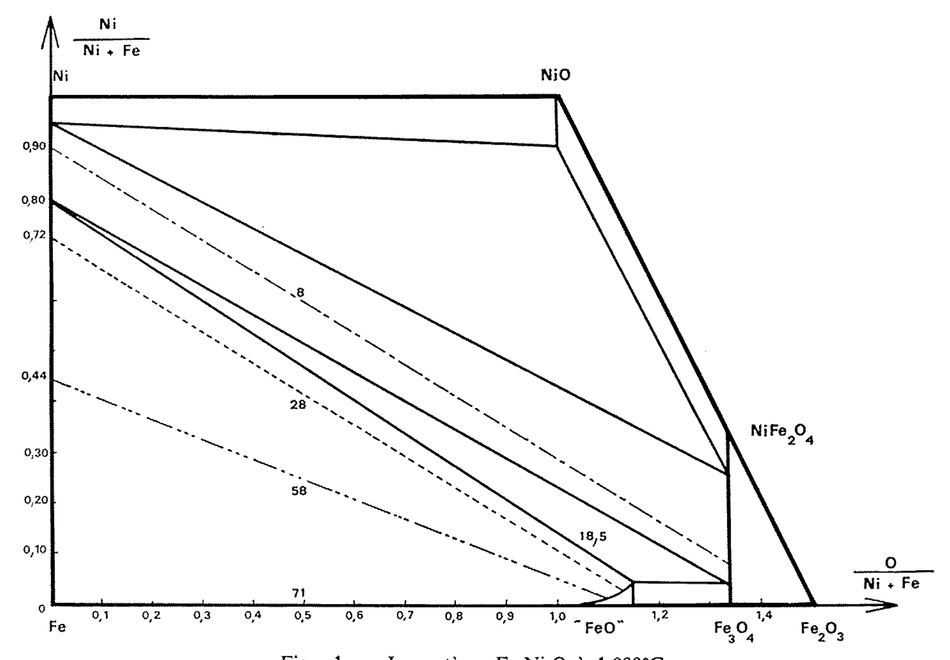


Fig. 1. — Le système Fe-Ni-O à 1 000°C.
Les chiffres indiquent le pourcentage de CO à l'équilibre alliage-oxyde.

Ce comportement ne permet pas de rendre compte de l'existence d'une teneur en nickel de l'alliage [(5), (6)] au-dessus de laquelle il ne s'oxyde plus avec formation de protoxyde de fer, mais d'une phase magnétique, sous une pression d'oxygène supérieure à celle de l'équilibre FeO-Fe_3O_4. Un calcul simple montre qu'à 1 000°C l'activité du fer dans cet alliage doit être égale à 0,075 valeur bien inférieure à sa fraction molaire 0,200. En dernier lieu, les enthalpies de formation des alliages fer-nickel (7) solides et liquides laissent prévoir un écart négatif important à l'idéalité ce qui est qualitativement en accord avec le diagramme des phases.

Nous avons donc mesuré l'activité du fer dans les alliages Fe-Ni à 1 000°C en étudiant les équilibres de réduction de divers mélanges Fe_2O_3-NiO sous atmosphères CO-CO_2. Si l'on porte, sous pression d'oxygène fixée le rapport Ni/(Ni+Fe) du mélange de départ en fonction du rapport O/(Ni+Fe) du mélange final à l'équilibre, on obtient la ligne de conjugaison entre un alliage et une phase protoxyde de fer pour des atmosphères CO-CO_2 se situant dans le domaine d'existence de la wüstite (pourcentage de CO compris entre 18,5 et 71) ou entre un alliage et une phase spinelle sous des atmosphères contenant moins de 18,5 % CO. La phase métallique contient alors plus de 80 % Ni. (*fig.* 1)

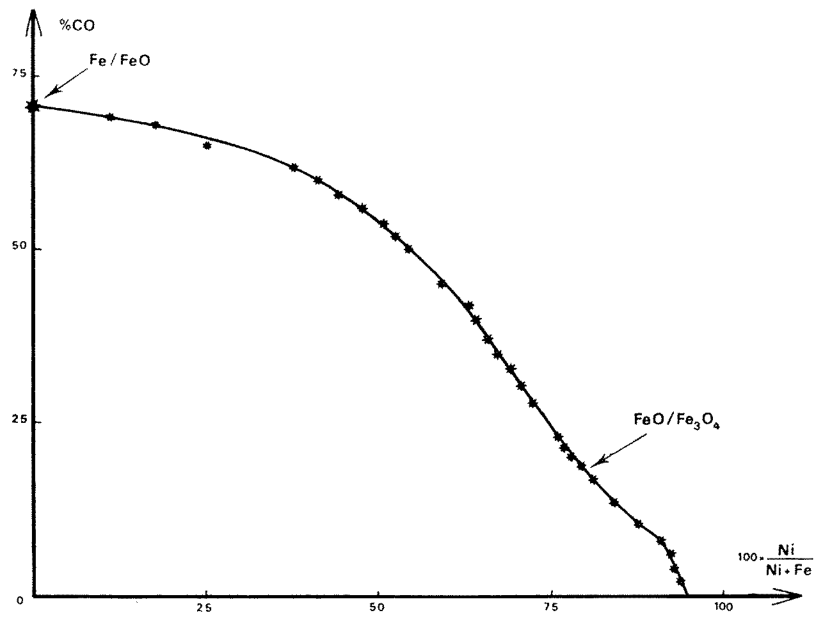


Fig. 2. — Pourcentage de CO à l'alliage-oxyde en fonction de la teneur en nickel de l'alliage.

Sur la figure 2 a été portée en fonction de la composition de l'alliage, la teneur en CO de l'atmosphère correspondant à l'équilibre :

$$Fe + CO_2 \rightleftarrows \text{« FeO »} + CO.$$

Chaque point de cette courbe correspond à une activité du fer calculée d'après :

$$K = \frac{P^0_{CO}}{P^0_{CO_2}} = \frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} \frac{a_{FeO}}{a_{Fe}},$$

l'état de référence étant le fer pur d'une part et, pour « FeO » le protoxyde de fer en équilibre avec le fer ($Fe_{0,951}O$ à 1 000°C, correspondant à $K = P^0_{CO}/P^0_{CO_2} = 2,448$). Lorsque le protoxyde de fer, en équilibre avec un alliage Fe-Ni n'est plus à sa limite inférieure d'oxydation, son activité est donnée par l'expression

$$\operatorname{Log} a_{FeO} = -\int_{P^0_{CO_2}/P^0_{CO}}^{P_{CO_2}/P_{CO}} \left(\frac{N_O}{N_{Fe}} - 1 \right) d \operatorname{Log} \left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \right)$$

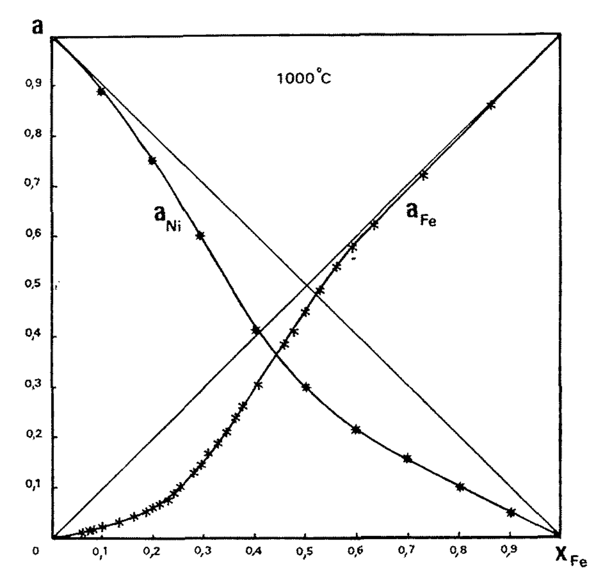


Fig. 3. — Relations activité-composition dans les alliages Fe-Ni à 1 000°C.

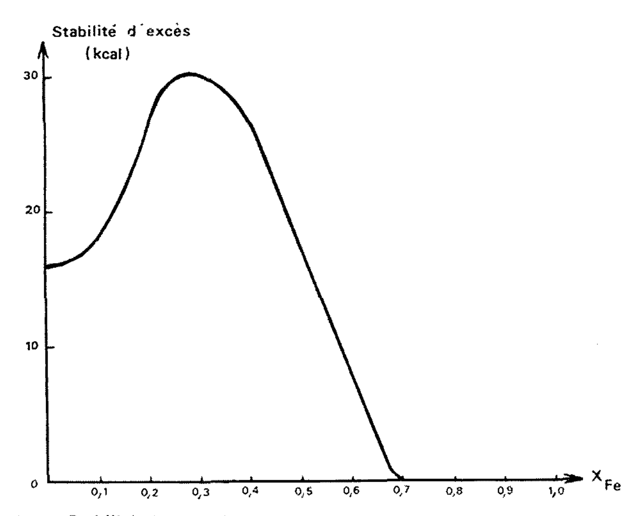


Fig. 4. — Stabilité d'excès des alliages Fe-Ni en fonction de leur composition.

$((N_O/N_{Fe})-1)$ représente la composition y du protoxyde de formule FeO_{1+y}. Cette expression, jointe à celle de la constante d'équilibre de réduction de la wüstite conduit à l'activité du fer :

$$\text{Log}\, a_{Fe} = -\int_{P^0_{CO_2}/P^0_{CO}}^{P_{CO_2}/P_{CO}} \frac{N_O}{N_{Fe}}\, d\,\text{Log}\left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}\right).$$

Cette relation est identique à celle que l'on déduit de l'application de l'équation de Gibbs-Duhem au protoxyde considéré comme une solution solide de fer et d'oxygène. Elle ne

s'applique qu'aux alliages contenant moins de 80 % de fer. Au-dessus de cette composition, elle doit être légèrement modifiée. L'activité du fer ainsi calculée est représentée sur la figure 3 en fonction de la composition. Sur la figure 4 a été portée la stabilité d'excès de l'alliage Fe-Ni à 1 000°C définie par Darken ([8]) comme la stabilité (dérivée seconde de l'enthalpie libre intégrale de mélange par rapport à la composition) diminuée de la stabilité d'une solution idéale :

$$\mathrm{St}^{\mathrm{ex}} = \frac{\partial G}{\partial x_2^2} - \frac{\mathrm{RT}}{x_1 x_2} = -2\,\mathrm{RT}\frac{\partial \operatorname{Log}\gamma_1}{\partial (1-x_1)^2} = -2\,\mathrm{RT}\frac{\partial \operatorname{Log}\gamma_2}{\partial (1-x_2)^2}.$$

La stabilité d'excès présente un maximum au voisinage de la composition Ni_3Fe. Il existe donc encore une nette tendance à l'établissement d'un ordre pour cet alliage particulier, même pour une température bien supérieure à celle où disparaissent les raies de surstructure de Ni_3Fe.

(*) Séance du 1er septembre 1975.

([1]) O. Kubaschewski et O. Von Goldbeck, *Trans. Farad. Sc.*, 45, 1949, p. 948-960.
([2]) R. A. Oriani, *Acta Metallurgica*, 1, 1953, p. 448.
([3]) C. Gatellier, D. Henriet et M. Olette, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 453.
([4]) G. R. Zellars, S. L. Payne, J.-P. Morris et R. L. Kipp, *Trans. A. I. M. E.*, 215, 1959, p. 181-185.
([5]) A. D. Dalvi et W. W. Smelzer, *J. Electrochem. Soc.*, 117, 1970, p. 1431-1436.
([6]) P. Perrot et M. C. Dufour, *Mem. Sc. Rev. Met.*, 67, 1970, p. 741-746.
([7]) R. Epeiser, A. J. Jacobs et J. W. Spretnak, *Trans. A. I. M. E.*, 215, 1959, p. 185-192.
([8]) L. S. Darken, *Trans. A. I. M. E.*, 239, 1967, p. 80-89.

Laboratoire de Thermodynamique du Solide,
École Nationale Supérieure de Chimie de Lille,
B. P. n° 40,
59650 *Villeneuve d'Ascq.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Mise en évidence de l'ion complexe bis-(μ-fluoro)-bis [η-aquo-difluoro-dioxouranium* (VI)]$^{2-}$ $[(UO_2)_2\ F_6-2H_2O]^{2-}$ *dans le composé* $Cs_2(UO_2)_2F_6-2H_2O$. Note (*) de Mme **Solange Jamet**, MM. **Nguyen Quy Dao** et **Jean-Claude Morlaes**, présentée par M. Paul Bastien.

L'ion $[(UO_2)_2F_6-2\ H_2O]^{2-}$ a été mis en évidence dans le composé $Cs_2\ [(UO_2)_2F_6-2\ H_2O]$. Il ressemble à l'ion $(UO_2)_2F_8^{4-}$ déjà trouvé dans les complexes

$$Cs_4\ (UO_2)_2F_8-2\ H_2O \quad \text{et} \quad Rb_4\ (UO_2)_2F_8-2\ H_2O$$

dans lequel deux des atomes de fluor ont été remplacés par deux molécules d'eau. A cause de l'existence de liaisons hydrogène, ces ions s'associent entre eux dans la structure pour former des chaînes.

L'ion complexe $[(UO_2)_2F_6-2H_2O]^{2-}$ a été mis en évidence lors de l'étude structurale du composé $Cs_2\ [(UO_2)_2F_6-2H_2O]$, faisant partie d'une recherche systématique, menée au laboratoire sur les complexes de l'ion uranyle avec des halogénures. Nous proposons de décrire ici les caractéristiques de cet ion.

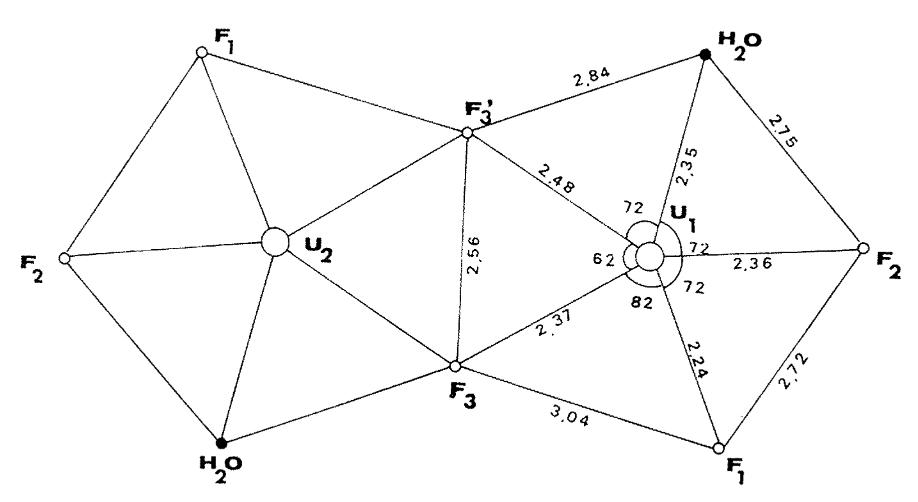


Fig. 1. — Ion binucléaire $[(UO_2)_2F_6-2\ H_2O]^{2-}$.

Le composé $Cs_2[(UO_2)_2F_6-2H_2O]$ cristallise dans le système monoclinique de groupe spatial $P2_1/c$ (1). Les résultats obtenus sur le diffractomètre à quatre cercles « ENRAF-NONIUS CAD4 » donnent les paramètres suivants :

$$a = 6{,}031 \pm 0{,}005\ \text{Å}, \quad b = 11{,}529 \pm 0{,}005\ \text{Å}, \quad c = 9{,}395 \pm 0{,}005\ \text{Å},$$

$$\beta = 95°45' \pm 10',$$

Il y a deux groupements formulaires dans la maille. La structure a été résolue à l'aide de données fournies par le diffractomètre automatique utilisant 1 703 reflexions indépendantes observables sur un monocristal sphérique de rayon 0,198 mm (μ R = 756 pour la longueur d'onde de K_α Mo).

En fin d'affinement le facteur de reliabilité a pour valeur 0,065. Le tableau I donne les paramètres atomiques de tous les atomes (hydrogène excepté) de la structure. Celle-ci est composé d'ions Cs^+ et de chaînes d'ions binucléaires $[(UO_2)_2F_6-2H_2O]^{2+}$ reliés entre eux par des ponts hydrogène.

Les caractéristiques structurales se trouvent dans le tableau II.

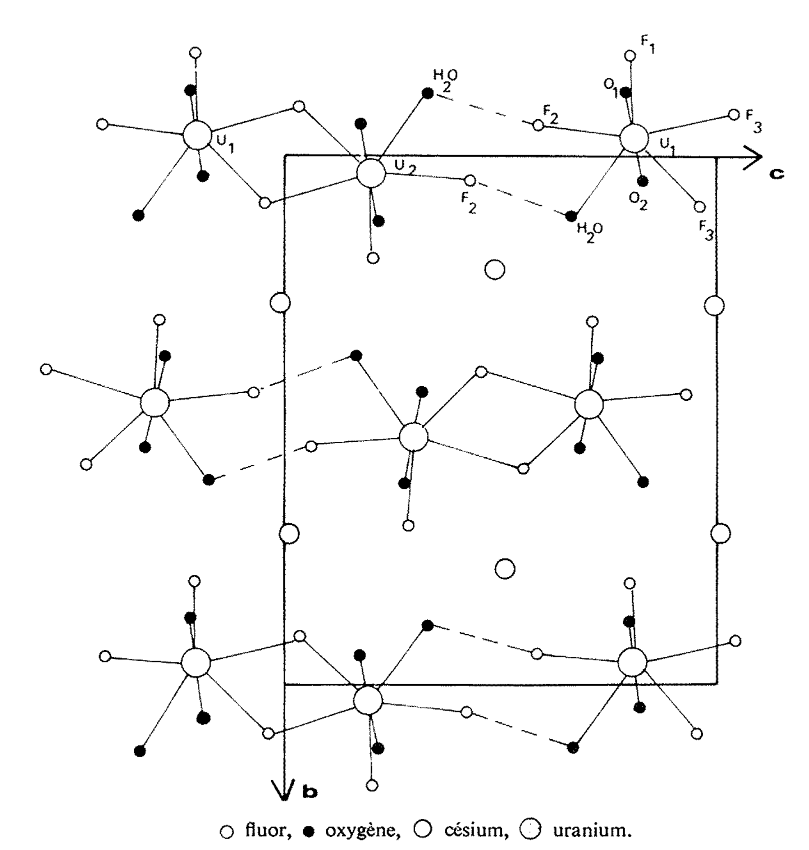


Fig. 2. — Structure cristalline $Cs_2(UO_2)_2F_6-2H_2O$ projetée parallèlement à l'axe $\vec{a}$.

Il est à noter tout d'abord que les liaisons pontées $U-F_3$ et $U-F'_3$ sont plus longues que les liaisons $U-F_1$ libres (*fig.* 1). La moyenne de ces liaisons pontées est de 2,42 Å alors que la liaison $U-F_1$ libre est de 2,24 Å. Cette dernière est d'ailleurs celle observée sur l'ion $(UO_2F_5)^{3-}$ où nous avons des liaisons de type U–F libre [(2), (3)].

Lorsque l'ion fluorure relie deux ions binucléaires à l'aide de ponts hydrogène la distance U–F s'allonge (2,36 Å). Il est également intéressant de signaler que la distance $U-H_2O$ est plus longue que la liaison U–F libre et de même ordre de grandeur que la liaison U–F pontée (par la liaison hydrogène). Ceci rend d'ailleurs plus difficile la différenciation entre les atomes légers au cours de la résolution de la structure. Nous avons observé cependant dans les « séries différence tridimensionnelle » une différence d'intensité concernant les pics dus aux atomes légers. Cette différence nous a permis de distinguer les atomes de fluor des atomes d'oxygène.

TABLEAU I

Coordonnées atomiques et facteur d'agitation thermique β_{ij} intervenant dans l'expression
exp. $(\beta_{11} h^2 + \beta_{22} k^2 + \beta_{33} l^2 + 2 \beta_{12} h k + 2 \beta_{23} k l + 2 \beta_{13} h l)$
(Les écarts type sont indiqués entre parenthèses)

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
U.......	0,105 44 (15)	0,033 12 (8)	0,200 08 (9)	0,020 22 (27)	0,003 6 (6)	0,005 25 (9)	0,000 48 (11)	-0,001 7 (11)	-0,000 45 (7)
Cs......	0,603 06 (23)	0,215 51 (13)	0,488 28 (15)	0,018 71 (42)	0,004 69 (11)	0,005 77 (15)	-0,001 71 (17)	-0,002 06 (18)	-0,000 01 (11)
F_1......	0,309 0 (19)	0,195 3 (9)	0,211 6 (11)	0,016 7 (36)	0,001 1 (7)	0,002 8 (12)	0,000 29 (13)	-0,001 5 (15)	-0,000 3 (7)
F_2......	0,218 9 (22)	0,047 2 (12)	0,433 0 (12)	0,027 1 (47)	0,006 7 (13)	0,003 4 (14)	-0,002 8 (20)	-0,001 8 (19)	-0,002 8 (11)
F_3......	0,095 9 (27)	0,092 4 (13)	-0,040 8 (14)	0,044 1 (63)	0,005 8 (13)	0,004 2 (15)	0,009 4 (23)	-0,006 2 (23)	0,000 4 (11)
O_1......	-0,128 2 (26)	0,120 7 (14)	0,219 5 (16)	0,019 2 (51)	0,004 3 (13)	0,006 2 (19)	-0,002 8 (19)	-0,002 1 (23)	0,002 3 (12)
O_2......	-0,345 6 (28)	-0,056 7 (14)	0,182 1 (18)	0,245 9 (56)	0,004 0 (14)	0,009 6 (23)	0,005 7 (22)	0,004 6 (27)	-0,002 2 (13
$O_{(H_2O)}$...	-0,062 2 (28)	-0,118 4 (15)	0,339 0 (16)	0,023 1 (56)	0,005 8 (15)	0,005 1 (18)	-0,001 0 (22)	-0,000 4 (24)	0,001 5 (13

TABLEAU II

Caractéristiques structurales de l'ion $[(UO_2)_2F_6-2\,H_2O]^{2-}$

Distances (Å)	Angles (°)
$U_1 - U_2 = 4{,}15$ (2)	$O_1 - U_1 - O_2 = 179$ (3)
$U_1 - O_1 = 1{,}73$ (3)	$F_1 - U_1 - F_2 = 72$ (1)
$U_1 - O_2 = 1{,}77$ (3)	$F_2 - U_1 - H_2O = 72$ (1)
$U_1 - F_1 = 2{,}24$ (2)	$H_2O - U_1 - F'_3 = 72$ (1)
$U_1 - F_2 = 2{,}36$ (2)	$F'_3 - U_1 - F_3 = 62$ (1)
$U_1 - F_3 = 2{,}37$ (3)	$F_3 - U_1 - F_1 = 83$ (1)
$U_1 - F'_3 = 2{,}48$ (3)	
$U_1 - H_2O = 2{,}35$ (3)	
$F_2 - H_2O = 2{,}40$ (4)	

L'ion binucléaire $[(UO_2)_2F_6-2H_2O]^{2-}$ est à rapprocher de l'ion $[(UO_2)_2F_8]^{4-}$ déjà observé sur les composés $M_4\,(UO_2)_2F_8-2H_2O$ [(4), (5)]. Le premier dérive des seconds par simple remplacement de deux ions fluorure par deux molécules d'eau. Ces ions complexes se condensent en formant des bipyramides pentagonales dont les axes perpendiculaires au plan de base sont constitués par l'ion UO_2^{2+} linéaire (ici l'angle $O_1UO_2 = 179 \pm 3°$). Les pentagones sont reliés entre eux par une arête de base (fig. 1). Dans le composé, $Cs_2(UO_2)_2F_6$-$2H_2O$, le fluor ayant une grande tendance à former des ponts hydrogène, les ions binucléaires s'associent pour donner des chaînes (*fig.* 2).

Compte tenu de cette similitude entre les deux structures de ces deux ions complexes, nous pouvons expliquer les ressemblances des spectres infrarouge et Raman (5).

Addendum ajouté à la correction des épreuves. — Pendant que cet article est sous presse, nous avons appris la parution d'un article concernant la structure cristalline du composé $Cs_2\,(UO_2)_2\,F_6$-$2H_2O$ (Yu. N. Mikhailov, S. B. Ivanov, A. A. Udovenko, R. L. Davidovich, V. G. Kuznetsov et V. V. Peshkov, *Zhur. Struk. Khim.*, 15, 1974, p. 943). Nos résultats sont analogues à ceux obtenus par ces auteurs. Nous tenons cependant à laisser paraître cette Note pour les raisons suivantes :

1° Nos résultats sont meilleurs et plus précis que ceux des auteurs précédents.

2° Bien que nos résultats n'aient pas fait l'objet de publication, ils ont cependant été exposés dans plusieurs rapports à diffusion restreinte :

— Rapport d'activité du Centre de Recherches de l'École Centrale des Arts et Manufactures, 1973, N.Q. DAO, p. 49.

— Rapport annuel d'activité de l'année 1973 au C.N.R.S., N.Q. DAO, janvier 1973, p. 12.

Ces résultats ont été repris en référence dans : M. Knidiri, *Thèse de Doctorat d'État*, 1974, p. 15.

(*) Séance du 21 juillet 1975.

(1) H. Brusset et Nguyen Quy Dao, *Comptes rendus*, 271, série C, 1972, p. 303.
(2) H. Brusset, Nguyen Quy Dao et S. Chourou, *Acta Cryst.*, 30 B, 1974, p. 768.
(3) W. H. Zachariasen, *Acta Cryst.*, 7, 1945, p. 792.
(4) Nguyen Quy Dao, *Acta Cryst.*, B 28, 1972, p. 2011.
(5) H. Brusset, Nguyen Quy Dao et A. Rubinstein-Auban, *Acta Cryst.*, B 28, 1972, p. 2617.
(6) M. Knidiri, *Thèse de doctorat d'État*, Paris, 1974.

Institut de Chimie,
École Centrale des Arts et Manufactures,
92290 *Châtenay-Malabry.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sélectivité dans l'alkylation du* p-*xylène par le cyclopropane* (1). Note (*) de MM. **Iradj Partchamazad, Morteza Khosrovi** et Mlle **Mariam Fakhraï**, présentée par M. Georges Champetier.

L'alkylation du *p*-xylène par le cyclopropane conduit au diméthyl-1.4 *n*-propyl-2 benzène (I) et au diméthyl-1.4 isopropyl-2 benzène (II). Du point de vue pratique il semble possible d'orienter l'alkylation vers la production d'un seul isomère.

Dans le cadre d'une étude d'ensemble de l'alkylation à l'aide du cyclopropane [(3), (4)], il nous a paru intéressant d'étudier l'alkylation du *p*-xylène. Car, d'une part, la littérature est muette à ce sujet (2) et, d'autre part, il semble qu'il soit important d'obtenir des indications sur la réactivité chimique de l'espèce alcoylante donnée par le cyclopropane. Nous exposerons ici les influences de la température, des quantités des catalyseurs et des solvants sur l'alkylation du *p*-xylène par le cyclopropane. Les résultats obtenus sont résumés dans les tableaux I et II qui groupent les expériences caractéristiques.

TABLEAU I

Essai n°	Catalyseur cm3	g	Température (°C)	(I)	(II)
1	H_2SO_4	2	4-6	> 99	< 1
2		2 et 5	~ 12	~ 99	~ 1
3		2	~ 35	99	1
4		5	»	98	2
5		2	Reflux	70	30
6		5	»	60	40
7		25	»	15	85
8	$AlCl_3$	0,5	~ 15	94	6
9		1	»	92	8
10		0,5	~ 25	92	8
11		1 et 2	»	91	9
12*		0,5	Reflux	80	20

(*) Proportions rapportées aux seuls produits propylés du *p*-xylène.

Enfin nous ajoutons que l'alkylation d'un mélange équimolaire du benzène et du *p-xylène* (toujours une demi-mole de chacun d'eux), dont les résultats sont indiqués dans le tableau III, nous montre que le *p*-xylène est plus actif que le benzène dans cette alkylation.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Nous faisons barboter lentement du cyclopropane (U.S.P. for Anesthesia, Edison Company, U. S. A) pendant 25 mn dans un mélange de *p*-xylène (toujours 100 cm3) et d'une quantité voulue de catalyseur. Il est à noter que dans chaque cas, après que le barbotage du cyclopropane ait été arrêté, l'agitation a continué, dans les mêmes conditions, pendant quinze nouvelles minutes. Les phases organiques sont ensuite séparées soit par décantation soit par filtration.

TABLEAU II

Influence des solvants

Essai n°	*p*-xylène (mole)	Solvant (mole)		H_2SO_4 (*) (cm^3)	Température (°C)	(I)	(II)
1	0,05	CCl_4	2	15	2-4	74	26
2	0,1	»	1	8,2	»	87	13
3	»	»	»	5	»	93	7
4	»	»	»	8,2	Reflux	28	72
5	0,1	CH_3NO_2	1	5	2-4	90	10
6	»	»	»	»	Reflux	30	70
7	0,2	CH_3CO_2H	2	5	2-4	–	–

(*) La quantité du catalyseur est calculée sur le volume total des mélanges sauf des essais n°s 3 et 7.

TABLEAU III

Essai n°	Catalyseur cm³	Catalyseur g	Température (°C)	Dérivés de *p*-xylène (I)	Dérivés de *p*-xylène (II)	Dérivés de benzène* (III)	Dérivés de benzène* (IV)	(I)/(III)
1	H_2SO_4	2	2	67	–	31,5	1,5	67/31,5
2	»	»	30	69	Trace	29	2	69/29
3	»	»	Reflux	70,5	2	22,5	5	70,5/22,5
4	$AlCl_3$	1	55	59	11	22	8	59/22

(*) Le *n*-propylbenzène et l'isopropylbenzène sont respectivement désignés par (III) et (IV).

Les analyses des mélanges ont été effectuées par CPV avec des produits de référence. La spectrographie RMN a servi pour la vérification des structures et la confirmation des résultats obtenus par CPV.

Les composés (I) et (II) sont préparés, respectivement par l'alkylation du *p*-xylène à l'aide du cyclopropane (*voir* tableau I, essai n° 1) et par l'action du propène sur le *p*-xylène.

(*) Séance du 21 juillet 1975.
(¹) Financé par le Centre de la Recherche Scientifique de l'Université de Téhéran.

(²) N. C. DENO, D. LAVIETES, J. MOCKUS et Ph. C. SCHOLL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 9, 1968, p. 6457.
(³) I. PARTCHAMAZAD, M. KHOSROVI et N. SADEGHI, *Abst. of papers*, XXIII IUPAC, Boston, O-c-7, 1971, p. 114.
(⁴) M. KHOSROVI, I. PARTCHAMAZAD et M. FAKHRAI, en cours d'impression dans *Tetrahedron Letters*,

Laboratoire de Chimie industrielle,
Faculté des Sciences,
P.O. Box 14/1811,
Université de Téhéran,
Téhéran, Iran.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de composés photochromes en série azahétérocyclique non condensée. Spiropyrannes oxazolidiniques.* Note (*) de MM. **Michel Maguet, Yves Poirier** et **Robert Guglielmetti**, présentée par M. Henri Normant.

Quelques spiropyrannes oxazolidiniques ont été préparés et l'influence des conditions expérimentales sur la nature des substrats obtenus est discutée.

L'exaltation du photochromisme des spiropyrannes constatée quand on passe de la série benzothiazolinique à la série benzoxazolinique ([1]) nous a conduits à développer la synthèse de spiropyrannes oxazolidiniques **1**, cette étude s'inscrivant en parallèle avec celle des composés thiazolidiniques dont nous avons décrit quelques caractéristiques dans une Note précédente ([2]).

Forme fermée **1** — $h\nu$ (u.v.) / k_Δ — Forme ouverte ou mérocyanine **1'**

Nous avons utilisé la condensation classique (en présence d'un agent basique : la pipéridine) d'un iodure d'oxazolinium-1.3 **2** sur un aldéhyde de type salicylique.

2 (*)

(*) La dénomination des substituants préfigure celle adoptée pour les composés **1** et **1'**.

Les sels **2** — obtenus quantitativement par quaternarisation d'une Δ2-oxazoline-1.3 à l'aide d'un iodure d'alkyle — sont rassemblés dans le tableau I.

TABLEAU I

Composés	R_3	R'_3	R'_4	R''_4	R'_5	R''_5	F (°C)
2 *a*...........	CH_3	CH_3	H	H	CH_3	H	65
2 *b*...........	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	H	H	177
2 *c*...........	C_6H_5	CH_3	H	H	CH_3	H	86

Leur condensation sur un aldéhyde de type salicylique, en l'occurrence le méthoxy-3 nitro-5 salicylaldéhyde, conduit soit à un spiropyranne **1** (tableau II) soit à une méro-

cyanine **1'** (tableau III) soit à un mélange des deux, ceci étant fonction des conditions expérimentales.

TABLEAU II

Spiropyrannes	F (°C)	Rdt (%)
1 *a*.............	étalée entre 98 et 104	26
1 *b*.............	109	20
1 *c*.............	150	60

TABLEAU III

Mérocyanines	F (°C)	Rdt (%)
1' *a*.............	195	25
1' *b*.............	217	19

Les modes d'obtention de ces composés, pour lesquels $R_6 = NO_2$ et $R_8 = OCH_3$, appartiennent à l'ensemble des cas possibles qui résultent de la nature du solvant réactionnel et de l'emploi ou non d'un déshydratant énergique tel que le sulfate de sodium calciné. Ainsi, dans l'éthanol et sans sulfate, le sel **2** *a* conduit à la mérocyanine **1'** *a* alors que **2** *c* donne le spiropyranne **1** *c*. La préparation du composé **1** *a* nécessite l'emploi de benzène anhydre comme solvant et de sulfate de sodium, ce dernier étant placé dans un soxhlet. Dans ce cas, la réaction est univoque contrairement à celle menant dans les mêmes conditions opératoires à **1** *b*, la formation de ce dernier s'accompagnant toujours de celle de la mérocyanine **1'** *b*.

Signalons enfin que la monosubstitution en position 5' (ou 5'') sur le squelette oxazolidinique ($R'_4 = R''_4 = R''_5 = H$, R'_5 = alkyle) provoque la formation de deux composés **1** isomères géométriques. Ce fait déjà évoqué en série thiazolidinique ([2]) est illustré par un exemple décrit dans la partie expérimentale.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — *Iodures d'oxazolinium*-1.3 **2**. — On porte au reflux pendant 1 h un mélange de Δ2-oxazoline-1.3 ([3]) et d'un excès d'iodure de méthyle. La réaction conduite en milieu rigoureusement anhydre et de préférence à l'obscurité aboutit soit à des huiles cristallisant partiellement quand on les triture avec de l'éther sulfurique (cas de **2** *a*) ou quand on les abandonne dans un dessiccateur (cas de **2** *c*) soit directement à des cristaux (cas de **2** *b*).

Ces sels qui doivent être conservés à l'abri de l'humidité et de la lumière ne présentent pas toujours de point de fusion net. C'est le cas de **2** *a* et **2** *c* pour lesquels les chiffres avancés dans le tableau I ne correspondent qu'à la fin de la fusion de leurs cristaux, ceux-ci étant toujours au sein d'une laque plus ou moins visqueuse.

Spiropyrannes **1** *seuls*.

– *Solvant éthanol*. – Ce type de synthèse qui conduit à **1** *c* est classique ([4]).

– *Solvant benzène*. – 10^{-2} mole (2,55 g) de sel quaternaire **2** *a* et 10^{-2} mole (1,97 g) de méthoxy-3 nitro-5 salicylaldéhyde sont placés dans 20 cm³ de benzène anhydre contenant 1 cm³ de pipéridine. On chauffe au reflux pendant 1 h 30 mn avec agitation et en présence de sulfate de sodium calciné contenu dans un soxhlet. Après décantation des goudrons formés, on chromatographie la solution benzénique sur alumine à 10 % d'eau (éluant benzène) et retire de la fraction de tête un solide jaunâtre que l'on cristallise aisément dans le méthanol. Le spiropyranne **1** *a* se présente sous forme de cristaux jaune pâle. F 98-104°C.

Mérocyanine **1'** *a*. – Le mode opératoire est bien connu ([4]). Les cristaux orange qui précipitent sont lavés au benzène puis à l'éthanol F 195°C.

Mélange spiropyranne **1** *b mérocyanine* **1'** *b.* — La synthèse est identique à celle de **1** *a* à ceci près que, avant de chromatographier sur gel de silice (éluant benzène) le mélange réactionnel, on recueille par filtration le précipité formé au cours de la manipulation. On le sèche et le lave avec de l'eau distillée puis du méthanol. La mérocyanine **1'** *b* est une poudre orangée fondant à 217°C. Quant au spiropyranne **1** *b* retiré de la chromatographie, on le purifie par cristallisation dans le méthanol. F 109°C.

A titre d'exemple le spectre de RMN 250 MHz du composé **1** *a* est proposé. Solvant $CDCl_3/TMS$. On lit dans l'ordre : $\delta . 10^{-6}$, multiplicité, couplage (Hz).

$R'_5 = CH_3$, 1,31 D (6) et 1,41 D (6); $R_3 = CH_3$, 1,97 D (1) et 1,99 D (1); NCH_3, 2,31 S+épaulement; $H'_4 + H''_4$, 2,86-3,04 et 3,32-3,50 figure complexe; $R_8 = OCH_3$, 3,93 S+épaulement; H''_5 4,30-4,50 et 4,60-4,74 figure complexe; H_4 6,59 Q (1) et 6,61 Q (1); $H_5 + H_7$ 7,64 D et 7,67 D.

L'intégration fournit le pourcentage des isomères soit 60/40.

CONCLUSION. — La synthèse des spiropyrannes oxazolidiniques, quoique classique, s'avère intéressante quant à la nature des produits obtenus. C'est un aspect de la réactivité qui mérite d'être développé, concurremment à l'étude des propriétés photochromes de ces composés qui se révèlent d'ores et déjà remarquables dans le domaine de la colorabilité, par rapport à d'autres séries azahétérocycliques et même par rapport à leurs homologues thiazolidiniques.

Mlle J. Berger, du Centre de RMN de Marseille, a bien voulu réaliser les spectres de nos molécules.

(*) Séance du 21 juillet 1975.

(1) J. RONDON, R. GUGLIELMETTI et J. METZGER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 2581.
(2) M. MAGUET, Y. POIRIER et R. GUGLIELMETTI, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 567.
(3) P. ALLEN Jr et J. GINOS, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 2759.
(4) R. GUGLIELMETTI et J. METZGER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2824.

Laboratoire de Synthèse organique,
Université de Bretagne occidentale,
6, *avenue Le-Gorgeu,*
29283 *Brest Cedex.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CATALYSE. — *Obtention de poudres métalliques* Ni-Pd *et* Ni-Pt *finement divisées par réduction des acétylacétonates dans une solution d'hydrazine.* Note (*) de MM. **Bernard Blanc** et **Pierre Fouilloux**, présentée par M. Paul Laffite.

La réduction par l'hydrate d'hydrazine d'un mélange des acétylacétonates de nickel et de palladium ou de nickel et de platine en solution éthylique bouillante donne une poudre métallique constituée des deux métaux. On n'obtient un alliage que dans le cas de Ni-Pd à faible concentration en palladium.

La réduction d'un sel de palladium en solution en présence d'un sel d'or ou d'argent donne des poudres Pd-Au et Pd-Ag susceptibles de servir de catalyseurs [(1) à (4)]. Une mise au point récente est d'ailleurs parue sur ce sujet (5). Parmi les agents réducteurs possibles on peut citer le borohydrure de sodium [(1), (2)], de même que la formaldéhyde (5). Les conditions requises pour l'obtention d'un alliage sont décrites dans un brevet (6). L'hydrazine en solution semble être le meilleur réducteur (5) car elle ne laisse pas de résidu dans le produit obtenu alors que le borohydrure donne un dépôt de bore. Nous avons donc tenté d'adapter ce procédé pour obtenir des poudres de Ni-Pd et de Ni-Pt, si possible sous forme d'alliages, en réduisant un mélange des complexes du nickel et du palladium ou du platine avec l'acétylacétone par l'hydrazine.

Dans les essais préliminaires nous avons constaté que la réduction nécessite un milieu ammoniacal et que le complexe du palladium réagit beaucoup plus rapidement que celui du nickel. Pour obtenir une poudre qui ait des chances d'être un alliage, la solution d'acétylacétonate de nickel dans l'éthanol est donc chauffée à reflux et sous agitation et l'acétylacétonate du métal précieux en solution éthylique introduit goutte à goutte après addition d'ammoniaque et d'hydrate d'hydrazine. La réaction est beaucoup moins rapide avec le mélange des acétylacétonates de platine et de nickel qu'avec le mélange des complexes de palladium et de nickel. En vue du dosage chimique, le précipité noir obtenu est lavé à l'éthanol, qui est éliminé ensuite par lavage à l'eau. Après séchage à l'étuve à 80°C, le produit, séché et pesé, est mis en solution dans l'eau régale contenant un excès d'acide nitrique. Après évaporation la dissolution est reprise par l'acide chlorhydrique à 15 p. cent. Le palladium est dosé par colorimétrie à l'aide du sel « Nitroso R R.P. » Le platine est dosé par colorimétrie du complexe obtenu avec le chlorure stanneux. La teneur en nickel est déterminée par absorption atomique dans la flamme air-acétylène. Sur le tableau I, nous voyons que l'addition goutte à goutte permet en gros de conserver le même pourcentage en palladium dans la poudre obtenue que dans la solution de départ. Par contre, pour les faibles pourcentages en platine, ce métal n'est pas totalement recueilli dans le précipité. Nous observons aussi qu'il reste un résidu constitué par des produits organiques. Ce résidu est volatil et peut être complètement évaporé sous vide comme nous l'avons constaté en chauffant la poudre dans une balance « Sartorius » à 120°C. Le solide est donc bien constitué des deux métaux.

La surface spécifique mesurée par adsorption de krypton 85 à la température de l'azote liquide suivant la méthode B. E. T., est de 9 m^2/g pour la poudre I, de 18,8 m^2/g pour la poudre III et de 17,5 m^2/g pour la poudre IV.

TABLEAU I

N° de préparation	X/(Ni + X) dans solution départ (atomes pour cent)	X/(Ni + X) dans produit séché (atomes pour cent)	Résidu non dosé (pour cent en poids)
I.	5,23	7,22	17,4
II.	39,9	32,80	16,3
III.	2,92	0,76	6,90
IV.	5,65	1,80	12,65
V.	40,00	37,5	13,70

Pour les préparations n^{os} I et II, X = Pd; n°s III, IV et V, X = Pt.

La mesure de l'aimantation à saturation par une méthode d'extraction (7) pour des champs allant jusqu'à 20 000 G, donne le coefficient d'aimantation à saturation σ_s et le moment magnétique μ par atome de nickel. Il est connu que celui-ci varie peu avec la composition des alliages Ni-Pd jusqu'à 50 p. cent d'atomes de palladium [(8), (9), (10)]. Par contre ,pour les alliages Ni-Pt, il varie selon la composition de ces alliages [(11), (12), (13)] Le produit lavé et séché est tassé dans un porte échantillon. Les valeurs obtenues, résumées sur le tableau II, sont inférieures aux valeurs habituellement observées, pour des alliages. Ceci montre que le résidu organique révélé par l'analyse chimique est probablement adsorbé sur le métal. Les coefficients d'aimantation à saturation mesurés sont très inférieurs à la valeur observée pour le nickel massif à la même température (54,4 u. e. m. C. G. S./g), mais supérieurs à la valeur observée pour des catalyseurs obtenus à partir d'un alliage de Raney (environ 30 u. e. m. C. G. S./g) (14).

TABLEAU II

N° de préparation	X/(Ni + X) (atomes pour cent)	σ_s (u. e. m. C. G. S./g Ni)	μ/at Ni	$\mu_{pour\ alliage}$
I.	7,22	38,18	0,419	0,61
II.	32,80	43,99	0,483	0,57
III.	0,76	48,86	0,537	0,62
IV.	37,5	44,09	0,485	0,42

La pente de la droite tracée en reliant au champ magnétique H, le rapport du coefficient d'aimantation σ au coefficient d'aimantation à saturation σ_s permet d'évaluer la taille des particules supposées sphériques. Pour la poudre III, 55 p. cent des particules ont un diamètre supérieur à 200 Å.

Du point de vue cristallographique, les alliages Ni-Pd et Ni-Pt forment une série continue de solutions solides de structure cubique à faces centrées. Le paramètre varie avec la composition en s'écartant sensiblement de la loi de Végard pour les alliages Ni-Pd [(15), à (17)]. Il varie quasi linéairement avec la composition pour les alliages Ni-Pt [(18), (19), (20)]. Les poudres placées dans un capillaire en verre de Lindemann donnent les raies de diffraction répertoriées sur le tableau III.

Pour la poudre I, nous n'observons qu'une seule phase qui correspond à un alliage Ni-Pd à 4 p. cent en palladium alors que l'analyse chimique révélait 7,2 p. cent du même métal. Il se peut que le palladium non allié soit suffisamment divisé pour ne pas donner de raies de diffraction mais seulement contribuer au fond continu du spectre. En ce qui concerne la poudre II, on ne peut pas tirer de conclusion nette car les résultats sont beau-

TABLEAU III

Équidistances (Å) *des raies de diffraction des rayons* X

Ni pur	Pd pur	Poudre I	Poudre II	Pt pur	Poudre III	Poudre IV	Poudre V
–	2,246	–	2,246	2,265	–	–	2,246
2,034	–	2,034	2,056	–	2,034	2,034	–
–	1,946	–	1,941	1,962	–	–	1,942
1,762	–	1,773	1,757	–	1,759	1,765	–
–	1,376	–	1,361	1,387	–	–	1,377
1,246	–	–	1,204	–	1,244	1,245	–
–	1,173	1,148	–	1,182	–	–	–
1,062	–	–	–				

coup moins clairs. Pour les poudres III et IV, nous ne décelons qu'une seule phase correspondant aux raies du nickel. Les raies de diffraction obtenues pour la poudre V, ne font apparaître qu'un système très proche du platine pur.

En conclusion, La méthode de préparation utilisée donne des poudres métalliques. Pour les faibles concentrations en palladium, on obtient un solide contenant une forte proportion d'alliage Ni-Pd, le reste du palladium se trouvant probablement sous forme de cristallites de très faible diamètre. Pour les poudres contenant du platine, on n'obtient pas d'alliage, l'un ou l'autre des métaux étant sans doute trop dispersé pour donner un spectre de diffraction des rayons X.

(*) Séance du 4 août 1975.

(1) E. L. HOLT, *Nature*, 203, 1964, p. 857.
(2) J. H. FISHMANN, *Journées Internationales d'Étude des Piles à Combustibles. Comptes rendus*, Bruxelles, 1967, p. 244.
(3) H. R. GERBERICH, W. KEITH-HALL, *Nature*, 213, 1967, p. 1120.
(4) H. R. GERBERICH, N. W. CANT et W. KEITH-HALL, *J. Catal.*, 16, 1970, p. 204.
(5) E. G. ALLISON et G. C. BOND, *Catalysis Reviews*, 7, 1972, p. 233.
(6) E. I. du Pont de Nemours and CO, U. S. Patent, 1970, 1.187.282.
(7) G. RIMET, *J. Phys. Rad.*, 22, 1961, p. 121 A.
(8) C. SADRON, *Ann. Phys.*, 17, 1932, p. 371.
(9) J. CRANGLE et W. R. SCOTT, *J. Appl. Phys.*, 36, 1965, p. 921.
(10) G. FISCHER, A. HERR et A. J. P. MEYER, *J. Appl. Phys.*, 39, 1968, p. 545.
(11) G. FISCHER et M. J. BESNUS, *State Communications*, 7, 1969, p. 1527.
(12) V. MARIAN, *Ann. Phys.*, 7, 1937, p. 459.
(13) D. J. GILLESPIE et A. J. SCHLINDLER, *Conf. Proc.*, 5, 1972, p. 461.
(14) P. FOUILLOUX, G. A. MARTIN, A. J. RENOUPREZ, B. MORAWECK, B. IMELIK et M. PRETTRE, *J. of Catalysis*, 25, 1972, p. 212.
(15) F. HEINRICH, *Z. Anorg. Chem.*, 83, 1913, p. 322.
(16) W. FRAENKEL et A. STERN, *Z. Anorg. Chem.*, 166, 1927, p. 161.
(17) R. HULTGREN et C. A. ZAPFFE, *Tr. A.I.M.M.E.*, 133, 1939, p. 58.
(18) A. SCHNEIDER et U. ESCH, *Z. Elektrochem.*, 50, 1944, p. 268.
(19) O. KUBASCHEWSKI et H. EBERT, *Z. Elektrochem.*, 50, 1944, p. 138.
(20) A. KUSSMANN, H. NITKA, *Metallwirt*, 17, 1938, p. 667, *Phys. Z.*, 39, 1938, p. 373.

Institut de Recherches sur la Catalyse,
39, *boulevard du* 11-*Novembre* 1918,
69626 *Villeurbanne.*

CATALYSE. — *Étude de la chimisorption du monoxyde de carbone sur un catalyseur de nickel déposé sur silice par méthode magnétique et spectroscopie infrarouge.* Note (*) de MM. **Joachim Ansorge**, **Michel Primet**, **Jean-Alain Dalmon** et **Guy-Antonin Martin**, présentée par M. Paul Laffitte.

L'étude de l'adsorption de CO sur un échantillon de nickel déposé sur silice a été effectuée par spectrométrie infrarouge et par méthode magnétique de −78 à + 100°C. Le nombre *n* d'atomes de nickel concernés par la chimisorption d'une molécule de CO augmente de 1,2 à 1,8 lorsque la température croît de −78 à 20°C et reste constant jusqu'à 100°C. Les spectres infrarouges montrent l'existence de deux bandes dont l'une est attribuable à une espèce linéaire et l'autre à une espèce multiliée; l'importance de cette dernière croît avec la température et rend compte de l'augmentation de *n*.

Le monoxyde de carbone est l'une des espèces mises en jeu dans diverses réacitons industrielles catalysées par le nickel (réaction de méthanation, par exemple, $CO + 3 H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$). L'étude de la chimisorption de CO par des masses de contact à base de nickel a donc fait l'objet de nombreux travaux dont la plupart utilisent la spectrométrie infrarouge [(1), (2), (3)]. Cependant, une grande partie des mesures a été effectuée à température ambiante sur des catalyseurs généralement mal définis : en particulier, les taux de réduction ne sont pas précisés; selon nous, la réduction des échantillons n'est pas totale et un certain nombre d'expériences préliminaires nous ont conduits à penser que la présence d'une phase métallique non réduite (4) modifie profondément les propriétés de chimisorption du nickel vis-à-vis de CO.

Les travaux relatifs à l'étude de la chimisorption de ce gaz par magnétisme sont moins nombreux [(5), (6)]; dans chaque cas, les expériences ont été effectuées en suivant les variations de la susceptibilité superparamagnétique à faible champ et nous avons montré qu'elles étaient d'une interprétation plus délicate que celles de l'aimantation à saturation (7).

Il nous a donc semblé intéressant de reprendre l'étude de la chimisorption de CO à diverses températures, sur un échantillon Ni/SiO_2 totalement réduit en couplant spectrométrie infrarouge et mesures d'aimantation à saturation.

Le nickel est déposé sur silice en utilisant une solution de nitrate de nickel hexammine; la réduction est conduite à 650°C dans un courant d'hydrogène. Le degré de réduction, calculé par mesure de l'aimantation à saturation ou par dosage chimique est très proche de l'unité; la dimension moyenne des grains de nickel est environ 6 nm (8). Les techniques expérimentales mises en œuvre sont les mêmes que celles décrites dans un précédent article (9); elles font appel à un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (Digilab FTS 14) et à un dispositif de mesure d'aimantation dans des champs modérés (21 kOe) à diverses températures (300, 77,4 K).

Lorsqu'on chimisorbe CO à − 78, + 20 et + 100°C, on observe une diminution linéaire de l'aimantation à saturation à 77 K indiquant qu'à chacune de ces trois températures, la nature de l'espèce adsorbée ou la proportion de chacune d'entre elles, s'il s'agit d'un mélange, ne dépend pas du degré de recouvrement de la surface. Les pentes respectives des isothermes magnétiques sont $\alpha = -0{,}74$, $-1{,}1$ et $-1{,}1$ μ_B par molécule de

CO adsorbée ($\mu_B . mol^{-1}$). Il ne semble donc pas y avoir de différences de nature entre les espèces adsorbées à 20 et à 100°C. L'expérience suivante a confirmé cette observation : 10 ml de CO sont adsorbés à — 78°C et le système est réchauffé par étapes à des températures croissantes T jusqu'à 100°C. La courbe liant la pente α à T (*fig.* 1) confirme la stabilité thermique entre 20 et 100°C des formes adsorbées. Sur la figure 1, nous avons également porté le nombre de liaisons, n, mis en jeu entre le gaz et le métal, calculé comme le suggère Selwood ([5]) à l'aide de la formule $n = \alpha/\mu$ où μ est le moment magnétique de l'atome de nickel en magnétons de Bohr. La courbe montre que le nombre de liaisons est très proche de 1 aux faibles températures et atteint la valeur 1,8 au-delà de 20°C.

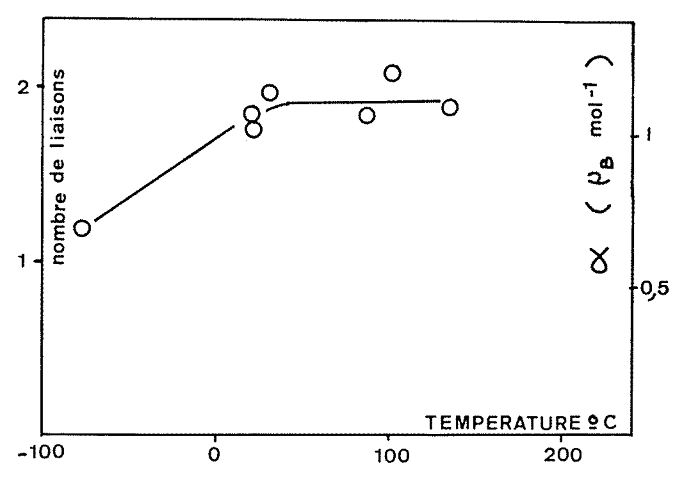


Fig. 1. — Variations avec la température de α (en magnétons de Bohr par molécule de CO adsorbée) et du nombre de liaisons n lors de l'adsorption de CO sur Ni/SiO_2.

Les spectres infrarouges de CO adsorbé sur le catalyseur Ni/SiO_2 ont été obtenus de la manière suivante : 10 ml de CO par gramme de nickel sont adsorbés par l'échantillon refroidi à la température de l'azote liquide; le piège est retiré et pendant le réchauffement du système, divers spectres successifs sont enregistrés (*fig.* 2). Après retour à 20°C, l'échantillon est traité à 100°C pendant 1 h puis refroidi à température ambiante et son spectre enregistré à 20°C. L'ensemble des spectres observés est caractérisé par la présence de deux bandes, l'une (bande A) a une fréquence supérieure à 2 000 cm^{-1}, l'autre (bande B) possède un maximum situé vers 1935 cm^{-1}. Les spectres obtenus à 100 et à 20°C sont très semblables : les maximums d'adsorption ont des fréquences très voisines et les rapports des surfaces des deux bandes sont identiques (tableau). Cette observation corrobore les résultats obtenus par mesure magnétique (α et n sont invariants entre 20 et 100°C).

Aux températures inférieures à 20°C, on peut observer que l'intensité relative de la bande A est plus élevée qu'à 20°C (tableau). Simultanément, les mesures magnétiques indiquent que le nombre de liaisons n est d'autant plus proche de l'unité que la température est plus faible; il nous semble donc raisonnable d'admettre que l'espèce correspondant à la bande A soit l'espèce linéaire Ni-CO pour laquelle $n = 1$, et que la bande B

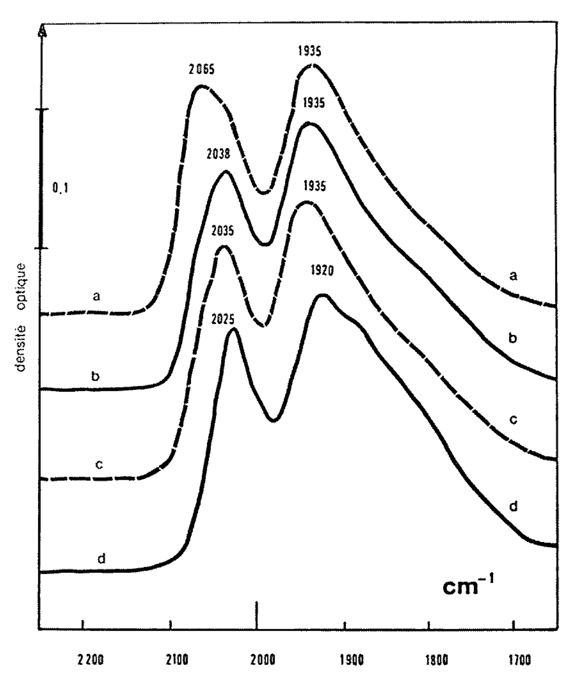


Fig. 2. — Spectres infrarouges de CO adsorbé à −198°C (10 ml CO/g nickel) puis réchauffé jusqu'à température ambiante (conditions indiquées dans le tableau).

soit attribuée aux espèces multipliées Ni_x-CO avec $x > 1$ puisque $n > 1$. Ce résultat confirme nos conclusions tirées de l'étude de l'adsorption de CO sur les alliages Ni-Cu par magnétisme et spectrométrie infrarouge [9]; il est de plus en bon accord avec les hypothèses d'Eischens et Pliskin [1] qui attribuent la bande A à une espèce linéaire et la bande B à du monoxyde de carbone ponté entre deux atomes de nickel.

TABLEAU

Temps de réchauffement (mn)	Fréquence bande A (cm^{-1})	Fréquence bande B (cm^{-1})	Rapport des surfaces des bandes A et B
De 0 à 7 (spectre *a*).........	2 065	1 935	0,44
De 22 à 29 (spectre *b*).........	2 038	1 935	0,31
De 58 à 65 (spectre *c*).........	2 035	1 935	0,31
Solide porté 1 h à 100°C (spectre *d*).	2 025	1 920	0,31

Nos résultats indiquent d'autre part que les espèces multipliées sont thermodynamiquement plus stables que l'espèce linéaire; cette constatation est en bon accord avec les calculs de Doyen et Ertl [10] qui ont montré que la force de la liaison entre CO et le métal est d'autant plus importante que la rétrodonation dans les orbitales π^* de CO est plus élevée (cas des espèces multipliées). Enfin, nos mesures mettent en évidence une thermostabilité d'un mélange d'espèces linéaires et multipliées entre 20 et 100°C; l'origine de la stabilité de cette forme constituée d'un mélange d'espèces chimiques voisines pourrait

être analogue à celle rencontrée en chimie de coordination pour les agrégats polymétalliques carbonyles dans lesquels les diverses molécules de CO sont liées à un, deux, trois atomes de métal dans des proportions bien déterminées. Des travaux sont actuellement en cours pour vérifier cette hypothèse.

(*) Séance du 4 août 1975.

(1) R. P. Eischens et W. A. Pliskin, *Advances in Catalysis*, 10, 1958, p. 1.
(2) G. Blyholder, *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 2772.
(3) C. W. Garland, R. C. Lord et P. F. Troiano, *J. Phys. Chem.*, 69, 1965, p. 1185.
(4) M. Primet, G. A. Martin et J. A. Dalmon, Résultats non publiés.
(5) P. W. Selwood, *Adsorption and Collective Paramagnetism*, Academic Press, New York, 1962, p. 165
(6) J. W. Geus, A. P. P. Nobel et P. Zwietering, *J. Catalysis*, 1, 1962, p. 2.
(7) G. A. Martin, P. de Montgolfier et B. Imelik, *Surface Science*, 41, 1973, p. 675.
(8) P. de Montgolfier, G. A. Martin et J. A. Dalmon, *J. Phys. Chem. Solids*, 34, 1973, p. 801.
(9) J. A. Dalmon, M. Primet, G. A. Martin et B. Imelik, *Surface Science*, 50, 1975, p. 95.
(10) G. Doyen et G. Ertl, *Surface Science*, 43, 1974, p. 197.

Institut de Recherches sur la Catalyse
C. N. R. S.,
39, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69629 *Villeurbanne.*

MÉTALLURGIE. — *Méthode de préparation de coupes métallographiques évitant un rabattu des bords supérieur à* 0,5 μm. Note (*) de MM. **Jean-Michel Cariou**, **Gaston Collette**, **Michel Jalabert**, **Lucien Lafourcade** et **Antoine Pellicer**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

Les auteurs ont mis au point une technique destinée à éviter pratiquement tout rabattu au cours d'un polissage métallographique. La technique opératoire consiste à interposer entre la face à examiner et une contre-plaque un amalgame dentaire suffisamment plastique lors de sa mise en œuvre et susceptible d'acquérir une dureté convenable après maintien à 37°C.

Une des difficultés rencontrées au cours du polissage d'une coupe métallographique provient d'un rabattu, en général important, des bords de la section de l'éprouvette. Pour remédier à cet inconvénient, différentes techniques sontu tilisées. Citons par exemple le chargement du matériau d'enrobage de l'échantillon par des microbilles de verre ou

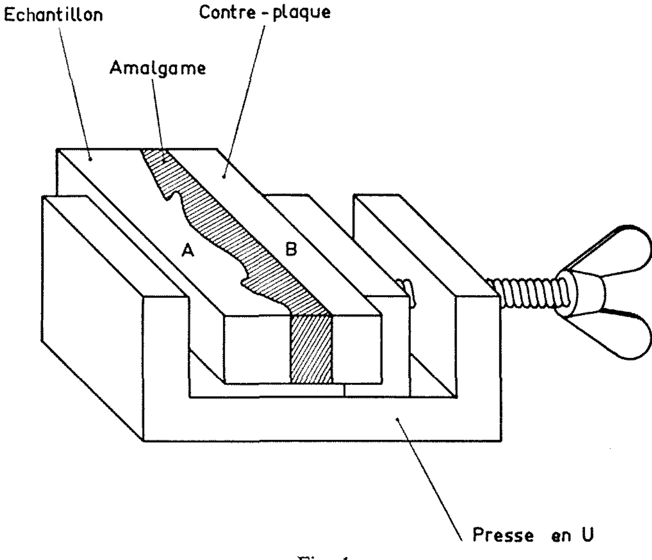


Fig. 1

par de la poudre d'alumine; le dépôt d'une couche épaisse de chrome apparaît sur la surface de l'éprouvette. Le chargement des résines d'enrobage n'évite pas toutefois un rabattu relativement important, en particulier dans le cas des métaux durs. Le dépôt d'une couche épaisse de chrome reporte partiellement le rabattu du polissage dans celle-ci, mais la technique opératoire dépend dans une certaine mesure du type d'alliage étudié et ne semble pas applicable dans tous les cas. Par ailleurs, cette technique est délicate à mettre en œuvre, ce qui explique qu'elle soit peu utilisée.

Nous avons mis au point une méthode de polissage jusqu'à l'extrême bord, dans le cadre d'une étude de l'écrouissage superficiel de divers métaux et alliages. Ce procédé nous a été suggéré par un travail antérieur sur la consolidation des amalgames dentaires.

Ceux-ci possèdent, en effet, une très grande plasticité aussitôt après leur préparation et sont susceptibles d'acquérir une dureté convenable (120 H.V) après avoir été maintenus pendant 24 h à 37°C. De plus, ils présentent une dilatation de 10 à 20 μ/cm au cours du durcissement, ce qui les rend éminemment favorables au but recherché.

Nous avons opéré selon la technique suivante : après écrouissage, les éprouvettes sont tronçonnées à la meule assiette perpendiculairement à la surface écrouie. Les amalgames utilisés pour les obturations dentaires sont préparés en triturant, dans un mortier à pilon rodé, un mélange constitué de sept parties en poids de mercure et cinq parties en poids d'un alliage argent-étain à 70 % en poids d'étain, réduit en poudre fine. Après 90 s environ de trituration, on exprime le mercure qui peut se trouver en excès. L'amalgame ainsi obtenu est alors étendu sur la face écrouie d'une partie de l'éprouvette en couche de 1 à 2 mm d'épaisseur. Immédiatement après, on applique une contre-plaque sur la couche encore plastique d'amalgame, en prenant soin de placer dans un même plan les deux faces qui seront polies, puis observées. L'ensemble est alors serré dans une presse à vis (*fig.*). L'excès d'amalgame est enfin enlevé à la spatule. Toutes ces opérations doivent être réalisées en moins de 90 s; passé ce délai, la plasticité du produit n'est plus suffisante. Pour obtenir une dureté convenable, on maintient l'ensemble presse-éprouvette à 37°C pendant 24 h. Les sections planes de l'éprouvette A, de la contre-plaque B et de l'amalgame sont alors polies mécaniquement par les procédés habituels de métallographie.

La présence de l'amalgame permet d'éviter pratiquement le rabattu des bords en regard de l'éprouvette et de la contre-plaque lors du polissage au diamant. Ce rabattu est de l'ordre de 0,3 μm sur une largeur de quelques centièmes de millimètre, comme le montre le cliché n° 1 réalisé avec un interféromètre « Normasky ». Le cliché n° 2, dans lequel la contre-plaque est remplacée par la deuxième moitié de l'éprouvette, montre que les accidents de surface sont parfaitement conservés et polis, comme en témoignent les fines languettes dues au repoussement du métal lors de l'écrouissage. Leur largeur est comprise entre 0,01 et 0,05 mm. Il est donc possible d'effectuer des examens métallographiques jusqu'à l'arête en utilisant les plus forts grossissements, sans retoucher la mise au point du microscope, et de procéder à des mesures de micro-dureté significatives très près de la surface ou même sur des accidents de celle-ci (cliché n° 3) sans craindre que les mesures soient entachées d'une trop grande erreur, par suite des effets de bords.

Cette technique peut être utilisée pour tous les alliages de fer, ceux-ci ne formant pas d'amalgame avec le mercure. Il est possible ensuite de séparer aisément les deux parties de l'échantillon sans les endommager. L'amalgame dentaire ainsi détaché constitue

Explication de la planche

Cliché n° 1.

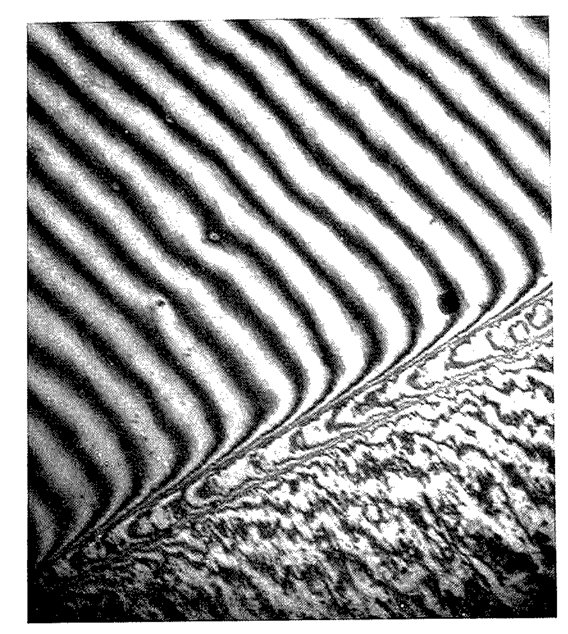
Cliché pris à l'interféromètre « Nomarski ».

Cliché n° 2.

Micrographie d'un acier type XC 10 écroui par galetage. Au centre, on note l'amalgame.

Cliché n° 3.

Empreintes de micro-dureté sous 15 g obtenues sur une languette d'un acier XC 10 écroui.



Cliché 1

Cliché 2

Cliché 3

d'ailleurs une réplique satisfaisante de la surface et de ses singularités. Ce procédé, d'une utilisation simple et rapide, est d'un intérêt tout particulier pour des pièces à surface irrégulière telles que les pièces industrielles ayant subi des phénomènes d'abrasion ou d'usure.

(*) Séance du 21 Juillet 1975.

Laboratoire de Physique structurale,
Équipe de Recherche
associée au C. N. R. S.,
Cinétique cristallochimique
des couches minces,
Université Paul-Sabatier,
118, *route de Narbonne,*
31077 *Toulouse Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Synthèse et étude par luminescence et RPE de monocristaux de fluorapatite calcique, à faible concentration en défauts, dopés par des ions* Mn^{2+}. Note (*) de MM. **Jean-Claude Heughebaert**, **Jocelyn Seriot**, **Benjamin Joukoff**, Mme **Françoise Gaume-Mahn** et M. **Gérard Montel** (1), présentée par M. Georges Chaudron.

Des monocristaux de fluorapatite calcique dopée avec des ions Mn^{2+} substitués aux ions Ca^{2+} ont été préparés en utilisant une méthode de synthèse qui permet de l'obtenir avec une faible concentration en défauts le long de l'axe sénaire hélicoïdal. Dans ces conditions les spectres d'excitation et de RPE montrent que les ions Mn^{2+} se placent uniquement dans le site Ca (I).

On sait que la fluorapatite calcique $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ (groupe spatial $P\,6_3/m$) présente deux types de sites cationiques : quatre sites Ca (I) de symétrie C_3 et six sites Ca (II) de symétrie C_{1h} par maille [(2), (3)].

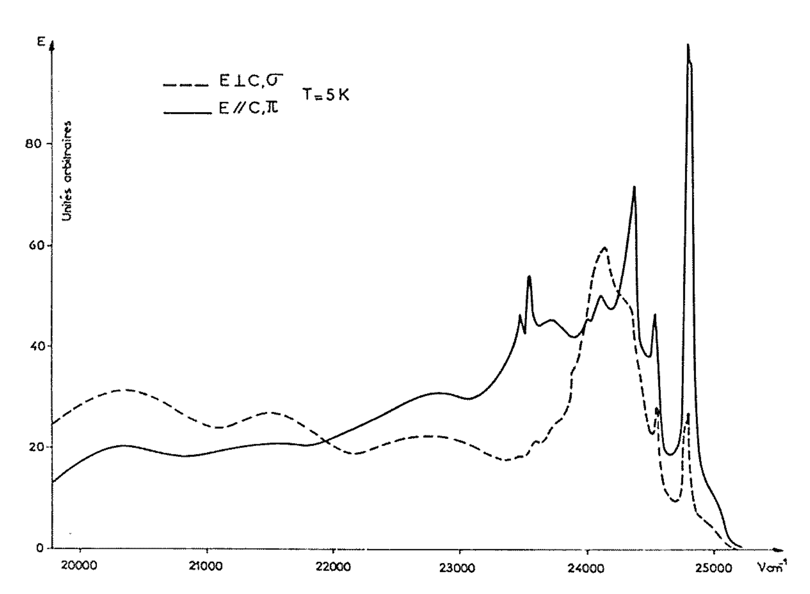


Fig. 1. — Spectres d'excitation du Mn^{2+} dans le cristal de fluorapatite.

D'après les observations de Ryan (4) et de Warren [(5), (6)] effectuées sur des apatites relativement riches en défauts (non-stœchiométrie, subtitutions partielles) le dopage par des ions Mn^{2+} peut conduire à la localisation de ces ions dans les deux types de sites.

Nous nous proposons d'établir dans cette Note la localisation des ions Mn^{2+} dans le réseau de la fluorapatite monocristalline, à faible concentration en défauts, obtenue par une méthode de synthèse originale.

Le cristal a été élaboré à partir de fluorapatite pulvérulente, obtenue par réaction d'addition, à 1 200°C en atmosphère d'argon purifié, entre le phosphate tricalcique anhydre β très pur (7) et le fluorure de calcium purifié (8), suivant l'équation :

$$3\,Ca_3(PO_4)_2 + CaF_2 \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6F_2.$$

Après fusion de l'apatite ainsi préparée, les ions Mn^{2+} ont été introduits dans le bain par addition de fluorure de manganèse (II), puis le cristal a été tiré selon la méthode de Czochralski vers 1 650°C, en atmosphère d'argon très pur, et en présence d'un léger excès de fluorure de calcium, destiné à compenser les pertes par évaporation.

Le contrôle par analyse chimique, diffraction des rayons X, mesure de densité de ce cristal dépourvu d'inclusions, montre qu'il s'agit d'une fluorapatite stœchiométrique dont 0,9 % des ions Ca^{2+} sont substitués par des ions Mn^{2+}.

Ce cristal a été étudié par luminescence et par RPE.

L'étude par luminescence a été effectuée à l'aide des spectres d'émission et d'excitation en lumière polarisée.

Le spectre d'émission a été réalisé en irradiant le cristal par un rayonnement ultraviolet de 2 537 Å : il a été uniquement observé quand le champ électrique E, associé au rayonnement, était perpendiculaire à l'axe *c* de la maille (polarisation σ). Il se présente sous la forme d'une large bande dissymétrique située entre 5 300 et 6 400 Å, centrée vers 5 780 Å, et dans laquelle n'apparaît aucune structure : la fluorescence s'interprète en considérant que l'ion Mn^{2+} est localisé dans les sites Ca (I) (4).

L'absence de spectre lorsque le champ électrique E est parallèle à l'axe *c* (polarisation π), montre qu'il n'existe pas de centres X, signalés par Warren (5), caractérisés par une bande de polarisation π centrée à 7 200 Å (4).

Le spectre d'excitation a été réalisé en polarisation σ et en polarisation π (*fig.* 1); son interprétation, ainsi que les valeurs publiées par Ryan (4) sont rassemblées sur le tableau. Contrairement aux observations de cet auteur, il n'apparaît pas de bandes

TABLEAU

Positions principales (Å)	Énergie (cm⁻¹)	Intensité	Polarisation	Énergie d'après Ryan (4)	Attribution	Énergie calculée (cm⁻¹)
4 900........	20 400	m, l	σ	20 530	$^4T_1$ (^4G)	20 470
4 650........	21 500	m, l	σ	21 690		
4 365........	22 905	m, l	np	–	$^4T_2$ (^4G)	24 110
4 259........	23 473	f	np	23 340		
4 241........	23 573	m	np	–		
4 215........	23 718	m, l	np	23 690		
4 187........	23 877	tf	σ	23 920		
4 162........	24 020	tf	π	–		
4 144........	24 124	F, l	σ	24 200		
4 108........	24 336	F	π	24 390		
4 076........	24 527	F	np	24 570		
4 035........	24 776	TF	π	24 770	^4E (^4G)	24 770
4 037........	24 764	TF	π			
4 000........	24 995	tf	np	25 090	–	–

TF, très forte; F, forte; m, moyenne; np, non polarisée; f, faible; tf, très faible; l, large.

d'excitation en polarisation π au-dessus de 25 000 cm^{-1}. Le tableau montre, en outre, que la transition $^6A_1 \rightarrow {}^4E\,(^4G)$ correspond à un doublet d'énergie 24 764 et 24 776 cm^{-1}, caractéristique de l'ion Mn^{2+} localisé dans un site Ca (I) ([4]). Enfin on n'observe pas la transition d'énergie 24 940 cm^{-1} caractéristique de l'ion Mn^{2+} dans un site Ca (II) ([4]).

Les calculs théoriques effectués à partir des paramètres publiés pour l'ion Mn^{2+} rendent compte des résultats expérimentaux ([9]).

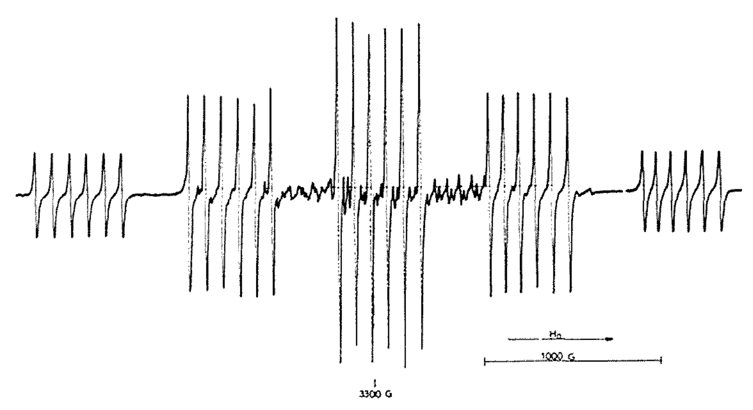


Fig. 2. — Spectre de RPE d'un échantillon de fluorapatite, dont l'axe *c* est parallèle au champ magnétique B.

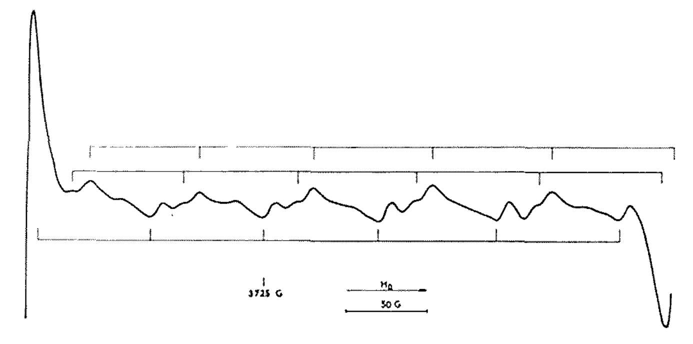


Fig. 3. — Détail du centre du spectre RPE de la figure 2.

La résonance paramagnétique électronique permet d'apporter des précisions supplémentaires. Le spectre de RPE (*fig.* 2) du monocristal de fluorapatite dopée précédent, obtenu en orientant l'axe *c* parallèlement au champ magnétique $\vec{B}$, est constitué essentiellement de cinq paquets de six raies; il est caractéristique de l'ion Mn^{2+} localisé dans un site Ca (I) ([5]). On voit cependant, au centre, des raies supplémentaires. La figure 3 montre un agrandissement d'une partie du centre du spectre où apparaissent des triplets distants de 70 Gs.

Ces triplets ne peuvent pas s'expliquer par l'association de doublets [distants de 94 Gs et caractéristiques des ions Mn^{2+} dans les sites Ca (II)] et de singulets [distants de 70 Gs et caractéristiques des ions Mn^{2+} dans les sites Ca (II) placés au voisinage des centres X].

Par contre, une interaction de l'ion Mn^{2+} avec un voisin de moment magnétique nucléaire I = 1 ou avec deux voisins équidistants de moment I = 1/2 permettrait d'interpréter les triplets. Dans la structure de la fluorapatite, on remarque que deux atomes de phosphore sont situés dans les plans $z = 1/4$ et $z = 3/4$; leur moment est I = 1/2. La présence de ces deux atomes, bien qu'ils soient un peu éloignés (3,2 et 3,6 Å) de l'ion Mn^{2+} (plan $z = 1/2$), pourrait provoquer l'interaction expliquant les triplets.

(*) Séance du 23 juin 1975.

(1) MM. Pierre MIAHLE et Bernard TRIBOLLET de l'Université Claude-Bernard de Lyon, nous ont aidés pour la réalisation et l'interprétation des spectres de RPE.

(2) St. NARAY-SZABO, *Zeit. Krist.*, 75, 1930, p. 387-398.

(3) P. D. JOHNSON, dans *Luminescence of Organic and Inorganic Materials, édité par* H. P. KALLMANN et G. M. SPRUCH, Wiley, New York, p. 563 à 575.

(4) F. M. RYAN, C. R. OHLMANN, J. MURPHY, R. MAZELSKY, G. R. WAGNER et R. W. WARREN, *Physical Review*, B, 2, (7), 1970, p. 2341-2352.

(5) R. W. WARREN, *Physical Review*, B, 2, (11), 1970, p. 4383-4388.

(6) R. W. WARREN et R. MAZELSKY, *Physical Review*, B, 10, (1), 1974, p. 19-25.

(7) J. C. HEUGHEBAERT et G. MONTEL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 2923-2924.

(8) G. PETIT-LE-DU, *Rev. Intern. Hautes Températures et Réfractaires*, 7, 1970, p. 100-105.

(9) J. SERIOT, *Thèse de Doctorat ès-Sciences physiques*, Lyon, 1975.

J.-C. H. et G. M. :

Institut national polytechnique
Équipe de Recherche associée au C .N. R. S. n° 263,
Laboratoire de Physico-Chimie des Solides
et des Hautes Températures,
38, *rue des-36-Ponts,*
31078 *Toulouse Cedex*;

J. S. et F. G.-M. :

Université Claude Bernard de Lyon,
Équipe de Recherche du C. N. R. S. n° 10,
Laboratoire de Spectroscopie et de Luminescence,
43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69621 *Villeurbanne*;

B. J. :

Centre national d'Études des Télécommunications,
Groupement physique électronique et Composants,
Département Cristallogénèse
et Caractérisation des Matériaux,
196, *rue de Paris,*
92220 *Bagneux.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Le système ternaire acétate de cuivre-acétate de potassium-eau. Isotherme 25°C (de 0 à 50 % en poids d'acétate de potassium).* Note (*) de MM. **Mohammad Ali Sadeghi**, **Jean Gauthier** et **Roger Cohen-Adad**, présentée par M. Georges Champetier.

L'isotherme 25°C du système ternaire acétate de cuivre - acétate de potassium - eau est établie jusqu'à une composition de 50 % en poids d'acétate de potassium. Quatre phases solides se manifestent. Trois d'entre elles : $CuAc_2$, H_2O; $CuAc_2$, KAc, H_2O et $CuAc_2$, KAc étaient déjà connues; la quatrième correspondant au rapport molaire $(CuAc_2)/(KAc) = 2$ est nouvelle. La teneur en eau de cette espèce chimique n'a pas encore pu être déterminée avec précision.

Les sels doubles sont à solubilité non congruente.

Les différents sels qui se manifestent dans le système sont représentés par un ensemble de trois chiffres $[x, y, z]$ correspondant aux nombres respectifs de moles de $CuAc_2$, KAc et H_2O. Ac est le groupement acétique CH_3CO_2.

Les équilibres solide-liquide du système ternaire $CuAc_2$-KAc-H_2O sont mal connus. L'isotherme 25°C a été établie en partie par Büttgenbach (1) qui met en évidence, dans le domaine concerné par cette étude, le sel [1.1.1.] ainsi que le [1.1.0.] obtenu par séchage du précédent.

Des essais préalables ont montré que d'autres sels étaient susceptibles d'être obtenus. C'est pourquoi nous avons entrepris une étude systématique de ce système.

Le diagramme a été établi par mesure de solubilité isotherme. La méthode des ensembles (2) et la méthode des restes (3) appliquées conjointement ont permis de fixer avec précision le rapport x/y du nombre de moles de $CuAc_2$ au nombre de moles de KAc dans les phases solides en équilibre avec le liquide; mais la détermination de la teneur en eau z a présenté, dans certains cas, quelques difficultés en raison d'une mauvaise convergence des droites « solution », « ensemble » et « reste ».

Les résultats obtenus par l'analyse des points solution a permis d'atteindre les points du liquidus. Ces données ont été complétées et précisées par l'étude de la dissolution du monohydrate de l'acétate de cuivre [1.0.1.] dans des solutions de molalité définie en KAc.

Les prélèvements de solution ou de restes sont analysés par dosage des ions acétate totaux et du cuivre, l'eau étant déterminée par différence.

Pour le dosage des ions acétate, une quantité connue de solution traverse lentement une résine échangeuse acide « Amberlite IR 120 » et on titre par la soude l'acide acétique libéré [(4), (5)].

Le cuivre est déposé électrolytiquement.

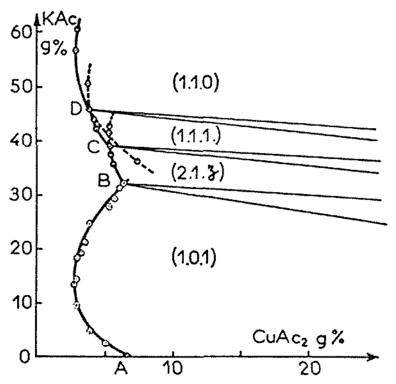
Pour les restes, on effectue d'abord une mise en solution, soit dans l'eau, soit dans une solution acide (HCl) de titre connu pour éviter une précipitation de sel basique.

Les résultats sont présentés dans la figure. L'isotherme est tracée dans un triangle isocèle dont le sommet de l'angle droit correspond à l'eau pure. Les pourcentages pondéraux en $CuAc_2$ et KAc sont portés respectivement en abscisses et en ordonnées.

On observe trois branches de liquidus :

— AB correspond au domaine de cristallisation du sel simple *vert foncé* [1.0.1.]. Il y a solubilité rétrograde avec minimum pour la composition approximative $CuAc_2$ 3,7 %; KAc 13,7 %. Büttgenbach donne 3,5 et 11,9.

— La branche BC est très courte. Les droites d'ensemble convergent mal et ne permettent pas de définir avec précision la teneur en eau du sel, *vert vif*, auquel on peut attribuer la formule [2, 1, *z*], *z* est probablement égal à 0 mais des vérifications supplémentaires sont encore en cours.



Système acétate de cuivre-acétate de potassium-eau isotherme 25°C.

— La branche CD, également très courte, est relative au sel *bleu vert pâle* [1, 1, 1].

— Au-delà du point D est située la branche de solubilité du sel *bleu foncé* [1, 1, 0].

Les sels doubles [1, 1, *z*] [1, 1, 0] et [1, 1, 1] ont une solubilité non congruente. Leurs branches de liquidus ont des prolongements métastables (particulièrement celle de [1, 1, 0]).

Les points caractéristiques du diagramme sont rassemblés dans le tableau :

TABLEAU

Point	Composition (g %) $CuAc_2$	KAc	Phases solides
A	6,67 ([6])	0	[1, 0, 1]
B (*)	6,5	31,6	[1, 0, 1] + [2, 1, z]
C (*)	5,0	39,5	[2, 1, z] + [1, 1, 1]
D (*)	3,9	45,5	[1, 1, 1] + [1, 1, 0]

(*) La composition du point invariant B a été obtenue par analyse tandis que les points C et D ont été déterminés par l'intersection des branches de liquidus voisines.

Le sel [2, 1, *z*], mis en évidence pour la première fois, se présente sous la forme d'un solide finement cristallisé *vert vif*. Son spectre de rayons X est différent de celui des espèces voisines. Des mesures sont actuellement en cours en vue de préciser sa teneur en eau.

(*) Séance du 15 septembre 1975.

(1) E. Büttgenbach, *Z. anorg. Chem.*, 145, 1925, p. 141.
(2) A. Chretien, *Ann. Chim.*, 12, 1929, p. 26.
(3) F. A. H. Schreinemakers, *Z. phys. Chem.*, 11, 1893, p. 76.
(4) M. A. Sadeghi, *Thèse*, Lyon, 1972.
(5) M. A. Sadeghi et J. Gauthier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1975, p. 526.
(6) J. Gauthier, *Thèse*, Paris, 1958.

M. A. S. :
Département de Chimie,
Université d'Ispahan,
Iran;

J. G. :
Laboratoire de Synthèse minérale,
Université Claude-Bernard Lyon I,
43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69621 *Villeurbanne;*

R. C.-A. :
Laboratoire de Physico-chimie minérale 2,
Université Claude-Bernard Lyon I,
43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69621 *Villeurbanne.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *L'hydroxy-9 ellipticine et quelques-uns de ses dérivés.*

Note (*) de M. **Nguyen Dat-Xuong**, Mme **Marie-Thérèse Adeline**, M. **Pierre Lecointe** et M. **Maurice-Marie Janot**, Membre de l'Académie.

Diverses raisons incitant à déméthyler certaines substances d'intérêt pharmacologique, ayant un ou plusieurs groupements méthoxylés, sont données : il en est ainsi pour la méthoxy-9 ellipticine conduisant à l'hydroxy-9 ellipticine ou hydroxy-9 diméthyl-5.11 (6 H) pyrido [4.3-*b*] carbazole ou « OH-9-E » dont les constantes physico-chimiques sont précisées.

On décrit de nouveaux dérivés de « OH-9-E », substitués en 2 et en 6, possédant également une activité anti-tumorale.

Lors d'hémi-synthèses réalisées à partir de produits naturels d'extraction, la déméthylation ou la déméthoxylation d'un ou de plusieurs groupements méthoxylés constitue une voie simple et féconde en chimie thérapeutique..

D'autre part, on sait depuis longtemps que, dans l'organisme des paludéens, la mépacrine (quinacrine) méthoxy-2 chloro-6 (α-méthyl δ-diéthylamino) butylamino-9 acridine est métabolisée en deux dérivés hydroxylés : hydroxy-2 chloro-6 (α-méthyl δ-diéthylamino) butylamino-9 acridine et hydroxy-2 chloro-6 amino-9 acridine ([1 a,b]).

L'activité œstrogène de l'hexœstrol est plusieurs centaines de fois supérieure à celle de son éther diméthylique.

La *p*.hydroxy-propiophénone ([2 a,b]) est un régulateur hypothalamo-hypophysaire alors que la cétone méthoxylée n'exerce aucun effet pharmacologique de ce type.

Baulieu et coll. ([3]) ont montré que le coefficient d'affinité de l'hydroxy-3 estratriène-1.3.5 (ou désoxy-17 œstradiol) avec le récepteur biologique est de vingt à trente fois plus grand que celui de son éther méthylique.

En chimie de synthèse, en vue du marquage radio-isotopique de certains composés à vocation thérapeutique, il est plus commode de les déméthyler, puis de les re-méthyler avec l'iodure de méthyle ^{14}C que de réaliser totalement leur synthèse marquée, souvent longue et coûteuse.

Or, parmi les alcaloïdes extraits du genre *Ochrosia* (Apocynacées), la méthoxy-9 ellipticine (I R = OCH_3) et l'ellipticine (I R = H) se sont montrées actives vis-à-vis du sarcome 180, de l'adéno-carcinome 755, de la tumeur BP 8 et de la leucémie L 1210, chez la Souris ([4a, b, c]).

Mathé et coll. ([5]) ont utilisé le lactate de méthoxy-9 ellipticine pour traiter des leucémies aiguës myéloblastiques et ont observé des rémissions apparemment complètes, mais inconstantes.

C'est ainsi que nous avons été amenés à déméthyler la méthoxy-9 ellipticine, qu'elle soit naturelle ou synthétique. Il a été constaté, chez la Souris et par voie intra-péritonéale, qu'une dose de 40 mg/kg de « OH-9-E » (0,80 de la dose infra-létale) tue 99,98 % de cellules leucémiques L 1210, pour un inoculum de 10^4 cellules tumorales tandis que son dérivé méthoxylé, à la même dose, n'en tue que 90 % [([6]), ([7])].

Dans ces conditions expérimentales, « OH-9-E » se révèle de cent à mille fois plus active que la méthoxy-9 ellipticine.

Après la détermination de sa toxicité ([8 a,b]) sur diverses espèces animales, « OH-9-E » est en cours d'expérimentation, depuis plus d'une année, dans trois centres anti-cancéreux.

L'hydroxy-9 ellipticine est immuno-suppressive avec le test de Jerne ([9]). Elle présente également d'intéressantes propriétés toxico-pharmacologiques en cardiologie ([10]), en bactériologie ([11 a,b]), en rhumatologie ([12]).

Avec une grande affinité tout comme la daunomycine et l'actinomycine D, la « OH-9-E » se fixe sur l'ADN par intercalation entre les plateaux de paires de bases : ainsi, ouvre-t-elle la voie à une recherche prospective rationnelle de nouveaux anti-tumoraux ([13 a,b]).

Nous avons préparé plusieurs dérivés de « OH-9-E », mono et disubstitués en 2 et en 6 qui, pour un même inoculum de cellules leucémiques L 1210, manifestent une activité anti-tumorale cent fois supérieure à celle de « OH-9-E », pour une toxicité égale ou souvent inférieure à celle de « OH-9-E ».

I

R = H --- ellipticine
R = OCH_3
R = OH
R = NH_2

II

HYDROXY-9 ELLIPTICINE (R = OH). — 1° *A partir de la méthoxy-9 ellipticine* (**I**, R = OCH_3). — Divers agents de déméthylation ont été essayés : acides de Lewis, acides halogéno-hydriques à différentes concentrations, diborane en présence d'iode, iodure de lithium, glycolates alcalins, ... Seul, le chlorure de pyridinium conduit au dérivé hydroxylé avec un rendement supérieur à 80 %.

Fins cristaux orangés,

F > 330°C; infrarouge$_{(nujol)}$: $\nu_{N-H} = 3\,100\ cm^{-1}$; $\nu_{O-H} = 3\,400\ cm^{-1}$; ultraviolet$_{(éthanol)}$: λ_{max} 305 nm (ε = 33 600); RMN$_{(DMSO)}$: δ CH_3-5 (s) 2,7.10^{-6}; CH_3-11 (s) 3,2.10^{-6}; H-8 (2 d) 6,9.10^{-6}; H-7 (d) 7,2-7,3.10^{-6}; H-10 (d) 7,6.10^{-6}; H-4 (d) 7,7-7,8.10^{-6}; H-3 (d) 8,2-8,3.10^{-6}; >NH-6 (s) 9,7.10^{-6}; H-1 (s) 10.10^{-6}; OH (s) 12.10^{-6}.

Pour $C_{17}H_{14}N_2O$, M^+ 262, CH_3OH : calculé % : C 73,42; H 6,17; N 9,53 et O 10,88; trouvé % : 73,50; H 5,65; N 9,48 et O 10,84.

2° *A partir de l'amino-9 ellipticine* (I, R = NH_2). – L'ellipticine est bromée en position 9 par le brome, dans l'acide acétique ([4c]). La bromo-9 ellipticine subit une amination déshalogénante, sous pression, en présence d'ammoniaque concentrée et de catalyseurs (Cu et Cu_2Cl_2). L'amino-9 ellipticine est diazotée par du nitrite de sodium et hydrolysée en « OH-9-E » en milieu sulfurique dilué, avec un rendement moyen de 30 %. Cette synthèse est plus simple que celle de Sainsbury ([14]).

Amino-9 ellipticine : $C_{17}H_{15}N_3 + 1/2\ H_2O$ ([15]). – Fins cristaux bruns, photo-sensibles, F 280°C; pour $C_{17}N_{15}N_3$, M^+ 261; infrarouge$_{(nujol)}$: ν_{N-H} = 3 125 cm^{-1}; ultra-violet$_{(éthanol)}$: λ_{max} 413 nm (ε = 2 920), 356 (4 250), 336 (6 600), 295 (40 500), 280 (36 400), 251 (28 000); RMN$_{(DMSO)}$: δ NH_2 (s-large) 4,8.10^{-6}; >NH-6 (s) 10,8.10^{-6}.

(Pour les autres protons, même δ que l'hydroxy-9 ellipticine.)

Dérivés de l'hydroxy-9 ellipticine (formule **II**). — 1° *Iodométhylate d'hydroxy-9 ellipticinium* (R_3 = H, R_1 = CH_3, R_2 = H). – $[C_{18}H_{17}N_2O]^+\ I^-$ ([15]). Fins cristaux brillants jaune-orangé, F > 340°C. On condense « OH-9-E » (base) avec un excès de CH_3I, en milieu DMF.

2° *Iodoéthylate d'hydroxy-9 ellipticinium* (R_3 = H, R_1 = C_2H_5, R_2 = H). – $[C_{19}H_{19}N_2O]^+\ I^-$ ([15]). Fins cristaux jaunes, F > 350°C, même mode opératoire.

3° *Iodo-décylate d'hydroxy-9 ellipticinium* (R_3 = H, R_1 = $C_{10}H_{21}$, R_2 = H). – $[C_{27}H_{35}N_2O]^+\ I^-$ ([15]). Cristaux jaunes, F ~ 310°C, même technique.

4° *Bromo-hexylate d'hydroxy-9 ellipticinium* (R_3 = H, R_1 = C_6H_{13}, R_2 = H). – $[C_{23}H_{27}N_2O]^+\ Br^-$ ([15]). Paillettes brillantes carmin, F ~ 300°C, même technique.

5° *Acétoxy-9 ellipticine* (R_3 = CH_3CO, R_2 = H). – $C_{19}H_{16}N_2O_2 + 1/2\ H_2O$ ([15]). Cristaux jaunes, F 282°C. On traite « OH-9-E » par l'anhydride acétique, en milieu pyridinique.

6° *Acétoxy-9 méthyl-6 ellipticine* (R_3 = CH_3CO, R_2 = CH_3). – $C_{20}H_{18}N_2O_2$ ([15]). Fins cristaux jaunes, F 185°C. En milieu DMF, on condense le précédent dérivé – (préalablement métallé par NaH) – avec CH_3I, en quantités équimoléculaires.

7° *Iodométhylate d'acétoxy-9 méthyl-6 ellipticinium* (R_3 = CH_3CO, R_1 = CH_3, R_2 = CH_3). – $[C_{21}H_{21}N_2O_2]^+\ I^-$ ([15]). Cristaux jaunes, se décomposant sans fondre vers 335°C.

8° *Hydroxy-9 méthyl-6 ellipticine* (R_3 = H, R_2 = CH_3). – $C_{18}H_{16}N_2O$ ([15]). Fins cristaux jaunes, F 315°C. On désacétyle à froid, en milieu éthanolique, avec la lessive de soude.

9° *Iodométhylate d'hydroxy-9 méthyl-6 ellipticinium* (R_3 = H, R_1 = CH_3, R_2 = CH_3). – $[C_{19}H_{19}N_2O]^+\ I^-$ ([15]). Cristaux jaunes, F > 330°C.

Conclusion. – L'hydroxy-9 ellipticine et les dérivés décrits dans cette Note forment une série homogène de nouvelles substances dont l'étude se poursuit dans différents instituts anti-cancéreux français et étrangers.

(*) Séance du 28 juillet 1975.

(1) (a) E. King, M. Gilchrist et A. Tarnoky, *Biochem. J.*, 40, 1946, p. 706-721; (b) D. L. Hammick et S. F. Mason, *Nature*, 156, 1945, p. 718.

(2) (a) N. P. Buu-Hoi, A. Chamorro et Nguyen Dat-Xuong, *C. R. Soc. Biol.*, 146, 1952, p. 402-404; (b) A. Lacassagne, N. P. Buu-Hoi, A. Chamorro et Nguyen Dat-Xuong, *C. R. Soc. Biol.*, 148, 1954, p. 419-422.

(3) C. Geynet, C. Millet, H. Truong et E. E. Baulieu, *Gynecol. Invest.*, 3, 1972, p. 2-29.

(4) (a) S. Goodwin, A. F. Smith et E. C. Morning, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 1903-1908; (b) C. C. J. Culvenor et J. V. Loder, 152nd *Meeting Amer. Chem. Soc.*, New York, 1966, p. 29; (c) L. K. Dalton, S. Demerac, B. C. Elmes, J. W. Loder, J. M. Swan et T. Teitei, *Aust. J. Chem.*, 20, 1967, p. 2715-2727.

(5) G. Mathé, M. Hayat, F. de Vassal, L. Schwarzenberg, M. Schneider, J. R. Schlumberger, C. Jasmin et C. Rosenfeld, *Rev. europ. Etud. clin. biol.*, 15, 1970, p. 541-545.

(6) H. E. Skipper, F. M. Schabel Jr. et W. S. Wilcox, *Cancer Chemother. Rep.*, 45, 1965, p. 5-28.

(7) J. B. Le Pecq, C. Gosse, Nguyen Dat-Xuong et C. Paoletti, *Comptes rendus*, 277, série D, 1973, p. 2289.

(8) (a) C. Paoletti, S. Cros, R. Sorbara, C. Gosse, Y. Tollon et C. Moisand, *Comptes rendus*, 278, série D, 1974, p. 1437; (b) S. Cros, R. Sorbara, C. Moisand, Nguyen Dat-Xuong, P. Lecointe et C. Paoletti, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 1975 (sous presse).

(9) M. Hayat, G. Mathé, M.-M. Janot, P. Potier, Nguyen Dat-Xuong, A. Cavé, T. Sevenet C. Kan-Fan, J. Poisson, J. Miet, J. Le Men, F. Le Goffic, A. Gouyette, A. Ahond, L. K. Dalton et T. A. Connors, *Biomedicine*, 21, 1974, p. 101-106.

(10) Pham-Huu-Chanh, S. Sorbara, Nguyen Dat-Xuong, J. B. Le Pecq et C. Paoletti, *Comptes rendus*, 279, série D, 1974, p. 1039.

(11) G. Michel, A. Lemoine, Nguyen Dat-Xuong et J. Olle, *Comptes rendus*, 280, série D, 1975, p. 1039; (b) J. Benard, Nguyen Dat-Xuong et G. Riou, *Comptes rendus*, 280, série D, 1975, p. 1177.

(12) J. Cros, A. Thibault et Nguyen Dat-Xuong, *Comptes rendus*, 281, série D, 1975, (à paraître).

(13) (a) J. B. Le Pecq, Nguyen Dat-Xuong, C. Gosse et C. Paoletti, *Proc. Nat. Acad. Sc.* (USA) 71, n° 12, 1974, p. 5078-5082; (b) J. B. Le Pecq, M. Le Bret, C. Gosse, C. Paoletti, O. Chalvet et Nguyen Dat-Xuong, *Molecular and Quantum Pharmacology*, Édit. E. D. Bergman et B. Pullman, 8, 1974, p. 515-535.

(14) M. Sainsbury et B. Webb, *J. Chem. Soc. Perkin* I, 1974, p. 1580-1584.

(15) Les analyses élémentaires sont en accord avec les formules proposées.

N. D.-X., M. T. A. et M.-M. J. :

Institut de Chimie des Substances naturelles du C. N. R. S.,
91190 *Gif-sur-Yvette;*

P. L. :

Laboratoire de Pharmacologie et Toxicologie fondamentales du C. N. R. S.,
31000 *Toulouse.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Configuration absolue de cyclopropyl-alcoyl carbinols. Application de la méthode de dédoublement partiel* X ([1]). Note (*) de MM. **Philippe Briaucourt** et **Alain Horeau**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

La technique de dédoublement partiel, qui permet une comparaison entre R et R′ dans les alcools RCHOHR′ montre que le groupement cyclopropyle est « plus encombrant » que le méthyle mais « moins encombrant » que le pentyle normal.

Dans une communication concernant des composés apparentés aux prostaglandines, Vorbrüggen et coll. ([2]) ont décrit les deux couples d'alcools épimères **1** *a* et **1** *b*, **2** *a* et **2** *b*,

1 *a* : R_1 = H, R_2 = OH, **2** *a* : R_1 = H, R_2 = OH,
1 *b* : R_1 = OH, R_2 = H, **2** *b* : R_1 = OH, R_2 = H,

et le passage aux quatre dérivés correspondants **3** plus proches des produits naturels.

3

La configuration du carbone porteur du groupement hydroxyle paraît établie sur des bases solides.

Or, ayant appliqué la méthode « du dédoublement partiel » ([3]) aux quatre carbinols 1 *a*, 1 *b*, 2 *a* et 2 *b*, (R = *p*−phénylbenzoyl) l'un des auteurs nous a aimablement communiqué des résultats qui l'étonnent : En effet, dans ces quatre cas, le cyclopropyle serait, « moins encombrant » que la chaîne latérale. Cette constatation est intéressante puisque l'on pourrait penser, à première vue, que ce groupement représente une « ramification » comparable à celle de l'isopropyle. Cette observation nous a incités à effectuer le travail suivant :

1° La réduction asymétrique de la cyclopropyl-méthyl cétone **4** selon Vigneron et coll. ([4]) fournit un carbinol **5** de pureté optique 22,6 % ([5]). La technique de dédoublement partiel appliquée à ce carbinol laisse un acide α-phényl butyrique [α−PB] dextrogyre, rendement optique corrigé : 14,6 % :

CO−CH_3 **4**

$\overset{\times}{C}$HOH−CH_3 **5** → (H_2, Pt O_2) → $\overset{\times}{C}$HOH−CH_3 **6**

dédoublement partiel ↓ *acide (+) α-PB*

dédoublement partiel ↓ *acide (+) α-PB*

I

Nous avons constaté que contrairement aux données de la bibliographie, on peut ouvrir facilement par hydrogénation à froid et à la pression ordinaire le cycle de **5** par le platine Adams dans l'acide acétique pour obtenir l'isopropyl-méthyl carbinol **6** avec un rendement pratiquement quantitatif. Celui-ci soumis à la méthode de dédoublement partiel laisse un acide dextrogyre avec un rendement optique corrigé de 40 % et donc de même signe que celui obtenu précédemment. L'encombrement le plus important est donc du même côté dans les deux cas, et le groupement cyclopropyle (comme le groupement isopropyle) est « plus encombrant » que le méthyle.

2° La réduction asymétrique de la cyclopropyl−*n*-pentyl cétone **8** (obtenue par action du bromure de pentylmagnésium sur le nitrile **7** ([6]) fournit un carbinol **9** ayant une pureté optique (mesurée par résonance magnétique nucléaire avec un complexe chiral) d'environ 20 %.

▷—CN (**7**) + Br Mg C_5H_{11} → ▷—CO—C_5H_{11} (**8**)

▷—$\overset{\times}{C}$HOH—C_5H_{11} (**9**) —H_2 / PtO_2→ >—$\overset{\times}{C}$HOH—C_5H_{11} (**10**)

9 → *dédoublement partiel* → *acide (−) α-PB*

10 → *dédoublement partiel* → *acide (+) α-PB*

II

La technique de dédoublement partiel, appliquée à ce carbinol laisse un acide α-phénylbutyrique lévogyre : rendement optique corrigé 19 %; tandis que l'isopropyl-pentyl carbinol **10,** obtenu comme précédemment, laisse avec un rendement optique de 15 % un acide dextrogyre, *de signe contraire* à celui obtenu avec le dérivé cyclique **9**. Ainsi, dans ce cas « l'encombrement le plus important » n'est plus du même côté. Comme l'on sait que le groupement isopropyle est toujours plus « encombrant » qu'une chaîne linéaire, on doit en conclure que le groupement cyclopropyle est moins « encombrant » que le groupement *n*-pentyle. Il s'apparenterait à un groupement éthyle, où dans les deux carbinols

$$C_2H_5-CHOH-CH_3 \qquad \text{et} \qquad C_2H_5-CHOH-C_5H_{11}$$

l'encombrement passe de C_2H_5 à C_5H_{11}.

Nous poursuivrons ce travail en examinant l'origine de l'encombrement dans les molécules ▷—CHOH-R (R = éthyle, *n*-propyle, isopropyle, butyle, phényle).

Les deux suites de réactions ci-dessus permettent de déterminer la configuration des dérivés cyclopropylés **5** et **9** qui n'avait jamais été établie. Puisque le produit **6,** obtenu par la suite de réactions exposée dans le schéma I, était lévogyre (Et OH) et de configuration connue *R*, on peut en conclure que le carbinol lévogyre **5** (liquide) qui lui a donné naissance est *R* ([7]). De même le produit **10** (schéma II) ayant été obtenu sous forme dextrogyre (Et OH) de configuration *R* connue ([7]), le carbinol lévogyre (liquide) dont il est issu, est *R*.

(*) Séance du 21 juillet 1975.

(1) IX : R. Weidmann et A. Horeau, *Tetrahedron Letters*, 1973, p. 2979.

(2) B. Radüchel, V. Mende, G. Clève, G. A. Hoyer et H. Vorbrüggen, *Tetrahedron Letters*, 1975, p. 633.

(3) (*a*) A. Horeau, *Tetrahedron Letters*, 1961, p. 506; (*b*) *id*, 21, 1962, p. 965; (*c*) A. Horeau et H. B. Kagan, *Tetrahedron*, 20, 1964, p. 2431.

(4) I. Jacquet et J.-P. Vigneron, *Tetrahedron Letters*, 1974, p. 2065.

(5) M. Vogel et J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 2262.

(6) M. P. Bruylants, *Bull. Soc. chim. Belge*, 36, 1927, p. 519.

(7) P. A. Levene et A. Rothen, *J. Org. Chem.*, 1, 1936, p. 76.

Laboratoire de Chimie organique des Hormones,
Collège de France,
place Marcelin-Berthelot,
75005 *Paris.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de la conductibilité ionique des mélanges fondus* $PbO-SiO_2$.

Note (*) de MM. **Michel Ficheux** et **Pierre Perrot,** présentée par M. Georges Champetier.

La f. e. m. des piles (I) Pt, $|O_2|_A$/zircone/$x\,SiO_2$, $(1-x)$ PbO/zircone/Pt, $|O_2|_B$ et (II) Pt $|O_2|_A/x\,SiO_2$, $(1-x)$ PbO/Pt, $|O_2|_B$ présente une rupture de pente à une température supérieure à celle du liquidus. Au-dessus de la cassure, le rapport E mesuré/E théorique est égal à $0{,}92 \pm 0{,}02$ quel que soit x dans les piles (I); dans les piles (II), il varie de 0,28 à 1 lorsque x croît de 0 à 0,5.

Une méthode classique de détermination des propriétés thermodynamiques des laitiers fondus consiste à les déduire de la force électromotrice de piles du type : Pt, O_2/laitier/métal.

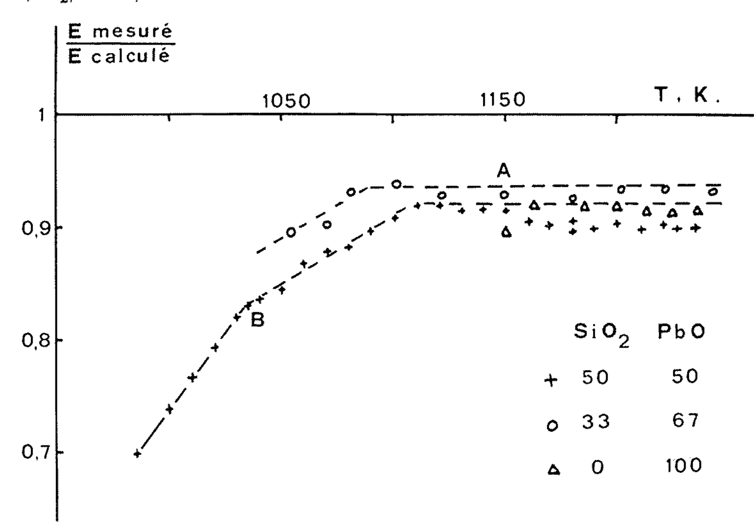


Fig. 1. — Force électromotrice de la pile (I) en fonction de la température pour divers laitiers $PbO-SiO_2$.

La f. e. m. d'une telle pile est reliée à la pression d'oxygène de l'équilibre métal-laitier par la relation de Nernst à condition que la conductibilité du laitier soit purement ionique. Cette hypothèse est rarement vérifiée directement, mais justifiée *a posteriori* par l'accord avec les résultats fournis par d'autres méthodes. Un examen attentif des données de la littérature montre cependant une différence systématique, les pressions d'oxygène obtenues par voie électrochimique étant en général plus élevées. Par exemple, l'enthalpie libre de la réaction :

$$2\,Pb(l)+O_2 \rightleftarrows 2\,PbO(l)$$

est donnée par [1] : $\Delta G=-92\,600+36{,}58\,T$ (± 3 kcal/mole) en bon accord avec toute les mesures d'équilibre ou calorimétriques. Les piles fournissent une valeur supérieure [2] : $\Delta G=-98\,060+43{,}72\,T$ (± 1 kcal/mole).

Il serait possible de faire coïncider les deux séries de résultats en admettant pour PbO liquide un nombre de transport ionique de 0,95, 0,92 et 0,90 aux températures respectives de 1 150, 1 273 et 1 350 K.

L'activité de PbO dans les mélanges fondus PbO-SiO_2 a fait l'objet de nombreuses déterminations électrochimiques. Malheureusement, la conductibilité ionique des silicates de plomb fondus a toujours été considérée comme acquise. Seuls, Hager et Wilkomirsky [3] ont montré que le courant d'électrolyse à travers la pile Mo/Pb/PbO saturé en SiO_2/Pb-Ag/Pb transporte le plomb avec un rendement de 100 %.

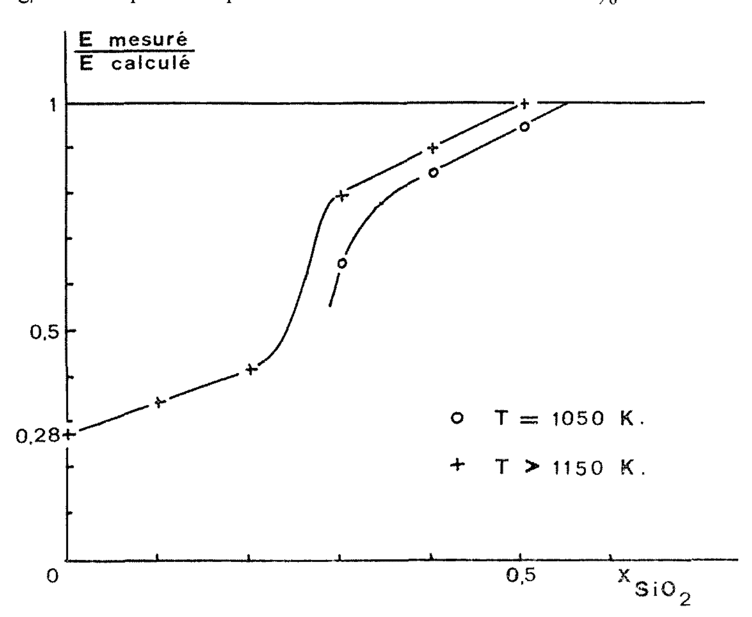


Fig. 2. — Force électromotrice de la pile (II) en fonction de la composition du laitier PbO-SiO_2.

Nous avons donc étudié la conductibilité ionique des silicates de plomb fondus en utilisant deux types de piles :

(I) Pt, $|O_2|_A$/zircone/laitier/zircone/Pt, $|O_2|_B$,

(II) Pt, $|O_2|_A$/laitier/Pt, $|O_2|_B$.

Dans les deux cas, l'atmosphère A est un mélange oxygène-azote : $(P_{O_2})_A = 0{,}237$ atm et l'atmosphère B de l'argon contenant des traces d'oxygène : $(P_{O_2})_B = 1{,}33.10^{-4}$ atm, dont la pression partielle a été mesurée au moyen de la pile :

(III) Pt, $|O_2|_A$/zircone stabilisée/Pt, $|O_2|_B$.

Les piles (I) et (II) doivent théoriquement prendre le même potentiel que la pile (III) donné par

$$E = \frac{RT}{4F} \text{Log} \frac{(P_{O_2})_A}{(P_{O_2})_B} = 1{,}61.10^{-4} T \text{(volt)}.$$

Les résultats obtenus avec la première pile (*fig.* 1) font apparaître, dans le cas de PbO liquide, une différence systématique d'environ 15 mV avec la théorie. Le rapport E mesuré/E calculé prend une valeur de $0{,}92 \pm 0{,}02$, ce qui confirme l'hypothèse que l'oxyde de plomb liquide présente une conductibilité électronique d'environ 8 %. Le comportement des silicates de plomb fondus est plus complexe car le rapport ne prend la même valeur : $0{,}92 \pm 0{,}02$ qu'à partir d'une température bien supérieure à leur température de fusion.

Bien que les piles (I) et (II) doivent théoriquement avoir le même potentiel, leur comportement diffère car, dans l'électrode Pt/O_2, l'oxygène est en contact direct avec le laitier, et, de ce fait, plusieurs réactions parasites peuvent apparaître. Comme dans le cas précédent, les courbes $E = f(T)$ présentent des cassures aux mêmes températures, bien supérieures à la température de fusion. Ce phénomène de rupture de pente se retrouve également dans les mesures de conductibilité électrique ([4]). Au-dessus de la cassure, le rapport E mesuré/E calculé ne dépend plus de la température, mais, contrairement au cas des piles du type (I), il ne reste pas égal à 0,92 quelle que soit la composition du laitier (*fig.* 2); il varie de 0,28 pour l'oxyde de plomb pur à 1 pour l'oxyde de plomb saturé en silice.

Le potentiel non nul observé pour PbO pur permet de justifier la participation de cations Pb^{4+} dont le nombre de transport serait égal à 0,28. Si l'on suppose que l'addition de silice dans le liquide ne conduit qu'à la formation d'ions SiO_4^{4-}, l'équilibre :

$$Pb^{2+} + \frac{1}{2}O_2 \rightleftarrows Pb^{4+} + O^{2-}$$

permet d'écrire, à pression d'oxygène constante :

$$|Pb^{4+}| = k\frac{|Pb^{2+}|}{|O^{2-}|} = k\frac{x_{PbO}}{x_{PbO} - 2\,x_{SiO_2}}.$$

De cette expression, on calcule $t_{Pb^{4+}} = 0{,}36$ pour $x_{SiO_2} = 0{,}1$ en excellent accord avec l'expérience ($t_{Pb^{4+}} = 0{,}35$). Pour $x_{SiO_2} = 0{,}2$ la valeur obtenue ($t_{Pb^{4+}} = 0{,}56$) est supérieure à la valeur expérimentale (0,42). L'hypothèse du transport par ions Pb^{4+} et celle de l'existence de la seule espèce silicatée SiO_4^{4-} ne se justifient que pour les laitiers riches en oxyde de plomb ($x_{PbO} > 0{,}8$).

A la suite de ces résultats, nous avons expérimenté un dispositif à trois électrodes identiques à la pile (II) à laquelle a été ajoutée une électrode Fe-Pb.

Les forces électromotrices enregistrées entre les électrodes à gaz sont identiques à celles de la pile (II) et présentent les mêmes ruptures de pente dans l'état liquide. La présence de plomb métal ne modifie donc pas la structure ionique générale des silicates liquides. Les mesures de potentiel entre les électrodes Fe, Pb et $Pt, |O_2|_A$ ou $Pt, |O_2|_B$ donnent des valeurs qui permettent d'atteindre l'activité de PbO dans le laitier en bon accord avec celle de la littérature [([5]), ([6]), ([7])].

En conclusion, l'utilisation de l'électrode de référence Pt, O_2 pour atteindre les propriétés thermodynamiques des silicates fondus est correcte, mais il semble préférable, de manière à éviter les réactions parasites, d'utiliser une membrane en zircone. Les silicates de plomb fondus présentent par ailleurs une conductibilité électronique d'environ 8 % à 1 000°C.

(*) Séance du 15 septembre 1975.

(1) J. P. COUGHLIN, *U. S. Bur. of Mines, Bull.* n° 542, 1954.
(2) J. REMY, *Thèse*, Lille, 1971.
(3) J. P. HAGER et I. A. WILKOMIRSKY, *Trans. A.I.M.E.*, 242, 1968, p. 183.
(4) M. FICHEUX, *Thèse*, Lille, 1973.
(5) R. SRIDHAR et J. H. E. JEFFES, *Trans. Inst. Min. Met.*, 76, 1967, p. 44.
(6) G. G. CHARETTE et S. N. FLENGAS, *Can. Met. Quat.*, 7, 1968, p. 191-200.
(7) M. L. KAPOOR et M. G. FROHBERG, *Arch. Eisenhüttenw.*, 42, 1971, p. 5-8.

Laboratoire de Thermochimie métallurgique,
Université des Sciences et Techniques de Lille,
B. P. 36,
59650 *Villeneuve d'Ascq.*

CHIMIE PHYSIQUE. – *Contribution à l'étude de la basicité des esters.* Note (*) de MM. **Denis Sénéchal** et **Louis Bellon**, transmise par M. Adolphe Pacault.

Les constantes d'association d'un ensemble d'esters aliphatiques avec différents acides : *p*-Cl-phénol, β-naphtol, iode, tétracyanoéthylène, ont été mesurées à 20° dans différents solvants. Les résultats obtenus permettent d'établir des échelles de basicité et de préciser l'influence de la structure de l'ester sur la basicité.

Les esters forment une famille de bases faibles caractérisée par la présence de différents sites basiques : orbitale *n* des atomes d'oxygène des groupements carbonyle et éthoxyle, orbitale π délocalisée. Leur étude a été abordée par de nombreuses méthodes : spectrométries ultraviolette [(1) à (4)], infrarouge [(5), (6)], RMN [(7), (8)], photoélectronique [(9), (10)], de masse (11); résonance ion-cyclotron [(12), (13)]. Parmi les objectifs visés, on peut citer :

a. La localisation du site basique [(5), (7), (9), (13), (15)];

b. L'établissement d'échelle de basicité [(1), (4), (6), (8), (10)];

c. La recherche de relations structure-réactivité entre la basicité de l'ester RCO_2R' et la nature des groupements R et R' [(2), (4), (6), (8), (10)].

Les conclusions auxquelles aboutissent ces différentes études sont souvent contradictoires, aussi bien en ce qui concerne la localisation du site basique [(5), (6), (7), (13), (14)] qu'en ce qui concerne l'influence des groupements R et R' sur la basicité [(7), (12), (15)]. C'est pourquoi il nous a paru intéressant d'étudier les associations par liaison hydrogène ou transfert de charge d'un ensemble homogène d'esters avec différents accepteurs d'électrons.

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES. — Nous avons mesuré à 20°C dans un solvant inerte (S) les constantes d'association k_x entre un ester (D) et un acide (A) dans des conditions telles que la seule réaction d'association possible soit la réaction $A + D \leftrightarrows AD$.

Solvants utilisés (S) : cyclohexane (C_6H_{12}), heptane (H), tétrachlorométhane (CCl_4)

Esters (D) : $CH_3CO_2CH_3$, $CH_3CO_2C_2H_5$, $CH_3CO_2C_3H_7$, $CH_3CO_2i\text{-}CH_7$, $CH_3CO_2C_4H_9$, $CH_3CO_2i\text{-}C_4H_9$, $CH_3CO_2s\text{-}C_4H_9$, $CH_3CO_2t\text{-}C_4H_9$, $HCO_2C_2H_5$, $C_2H_5CO_2C_2H_5$, $n\text{-}C_3H_7CO_2C_2H_5$, $i\text{-}C_3H_7CO_2C_2H_5$, $i\text{-}C_4H_9CO_2C_2H_5$,

Accepteurs (A) : pClphénol (A_1), β naphtol (A_2), Iode (A_3), TCNE (tétracyanoéthylène : A_4).

Les produits liquides les plus purs du commerce sont séchés et distillés au moment de l'emploi. Les produits solides sont sublimés sous vide. La pureté des produits utilisés est contrôlée par spectrométrie et chromatographie en phase vapeur.

Calcul des constantes d'association (k_x) :

Les valeurs des constantes sont obtenues à l'aide d'un ordinateur « IBM » 1130 en utilisant une méthode déjà écrite (14) traduite en langage « FORTRAN IV ».

RÉSULTATS NUMÉRIQUES. — L'ensemble des résultats obtenus est rassemblé dans les tableaux I et II.

TABLEAU I

Valeurs de log (k_x) 20°. *Associations des acides étudiés avec les acétates* CH_3CO_2R'

Solvant Acide......	C_6H_{12} *p*-Cl-phénol	C_6H_{12} 2-naphtol	C_7H_{16} *p*-Cl-phénol	C_7H_{16} 2-naphtol	C_6H_{12} Iode	CCl_4 TCNE
R′						
Me..............	2,398	2,187	2,245	2,030	–	–
Et..............	2,533	2,294	2,383	2,181	0,954	1,914
n-Pr............	2,591	2,358	2,444	2,225	0,996	1,919
n-Bu............	2,563	2,328	2,425	2,204	0,968	1,892
i-Pr............	2,571	2,346	2,439	2,217	0,956	1,875
i-Bu............	2,571	2,336	2,439	2,225	1,0	1,903
s-Bu............	2,592	2,367	2,462	2,243	1,0	1,881
t Bu............	2,531	2,285	2,380	2,136	0,968	1,653

TABLEAU II

Valeurs de log (k_x) 20°. *Association des acides étudiés avec les alkanoates d'éthyle* $RCO_2C_2H_5$

Solvant Acide......	C_6H_{12} *p*-Cl-phénol	C_6H_{12} 2-naphtol	C_7H_{16} *p*-Cl-phénol	C_7H_{16} 2-naphtol	C_6H_{12} Iode	CCl_4 TCNE
R						
H..............	2,083	1,857	1,939	1,748	0,380	1,380
Me..............	2,533	2,294	2,393	2,182	0,954	1,914
Et..............	2,525	2,281	2,415	2,161	0,929	1,897
n-Pr............	2,544	2,301	2,407	2,204	1,079	1,851
i-Pr............	2,531	2,328	2,362	2,146	0,897	1,778
i-Bu............	2,544	2,301	2,431	2,161	0,833	1,778

DISCUSSION. — 1. *Association phénol-ester.* — *a. Effet de solvant.* — Pour A_1 et A_2 on peut écrire

$$\log k_{C_6H_{12}} = \log k_H + 0{,}134$$

avec un écart quadratique moyen $\varepsilon = 0{,}02$.

b. Influence du phénol. — Quel que soit le solvant :

$$\log k_{D,\,A_2} = \log k_{(D,\,A_2)} + 0{,}224, \qquad \varepsilon = 0{,}012.$$

Ces résultats mettent en évidence la cohérence des valeurs mesurées. On peut noter les deux points suivants :

a. Le formiate se distingue des autres alkanoates non substitués dont la basicité est pratiquement indépendante de R, résultat en relation avec l'observation faite par Levitt et coll. ([10]) sur les potentiels d'ionisation.

b. La basicité des acétates R-CO_2R′ dépend de R′, cependant il n'est pas possible de trouver une relation acceptable du type $\log K = \alpha + \beta\, \sigma^*_{R'} + \gamma\, (E_S)_{R'}$, où σ^* et E_S seraient les paramètres de Taft (ou des paramètres analogues). Ces paramètres étant définis à partir de données cinétiques, il n'y a pas de relation simple entre les constantes d'association et les constantes de vitesse d'hydrolyse des esters.

2. *Association* I_2*-ester.* — Les constantes obtenues sont trop faibles et par suite trop peu précises pour qu'il soit possible de rechercher des corrélations entre la structure de l'ester et sa constante d'association. Cependant, en première approximation, on peut admettre

qu'à l'exception du formiate les esters non substitués ont tous la même constante d'association avec l'iode.

3. *Association TCNE-ester.* — Les variations des constantes avec la structure de l'ester sont ici notablement supérieures aux erreurs expérimentales; pour les esters non ramifiés on peut écrire :

$$\log(k_{D, A_1})_{C_6A_{12}} = \log(k_{D_1, A_4})_{CCl_4} + 0{,}680$$

pour les autres l'écart avec la relation linéaire précédente est d'autant plus élevé que l'ester est plus ramifié, ce qui indique que l'association avec le TCNE est plus sensible à l'effet stérique que l'association avec les phénols.

D'autre part, si l'on compare la basicité d'un ester $R\text{-}CO_2R'$ à celle de l'éther ROR', on trouve des basicités comparables lorsque l'acide de référence est un phénol ou l'iode, alors que vis-à-vis du TCNE les constantes d'association des esters sont approximativement dix fois plus grandes que celles des éthers. Il n'est pas impossible que dans les associations ester-TCNE l'ester se comporte comme un donneur π.

Alors que nous nous attendions à ce que les acides étudiés se séparant en acides durs et acides mous, la séparation aurait en fait lieu en accepteurs σ^* et accepteurs π^*.

Il existe enfin un point où notre étude ne permet pas de conclure : c'est le problème de la localisation du site basique. Ce point doit être réexaminé sur le plan théorique en collaboration avec le laboratoire de chimie théorique de M. Guerillot, à la Faculté des Sciences de Rennes.

(*) Séance du 29 septembre 1975.

(1) S. Nagakura, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 3070.
(2) G. Guiheneuf, C. Laurence et B. Wojtkowiak, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 1157.
(3) J. Shgur et U. Haldna, *Reakts. Sposobnost. org. Soedin.*, 7, 1970, p. 211; J. R. Shgur, V. Toomes, E. R. Soonike, H. I. Kuura et U. L. Haldna, *ibid*, 7, 1970, p. 412.
(4) C. F. Wells, *J. Phys. Chem.*, 77, 1973, p. 1994.
(5) S. Searles, M. Tamres et G. M. Barrow, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 71; H. Minato, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 36, 1963, p. 1020.
(6) T. Gramstad, *Spectrochim. Acta*, 19, 1963, p. 497; R. L. Middaugh, R. S. Drago et R. J. Niedzielski. *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 388.
(7) G. A. Olah, D. H. O'brien et A. M. White, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 5694.
(8) D. G. Lee et M. H. Sadar, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96, 1974, p. 2862.
(9) D. A. Sweigart et D. W. Turner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 1972, p. 5592.
(10) L. S. Levitt, H. F. Widing et B. W. Levitt, *Canad. J. Chem.*, 51, 1973, p. 3963.
(11) M. S. B. Munson et F. H. Field, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 4337; B. L. Jelus, J. Michnowicz et B. Munson, *J. org. Chem.*, 39, 1974, p. 2130.
(12) P. C. Isolani, J. M. Riveros et P. W. Tiedemann, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 2, 69, 1973, p. 1023.
(13) C. V. Pesheck et S. E. Buttrill, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 96, 1974, p. 6027.
(14) L. Bellon, *Thèse*, Bordeaux 1960.
(15) Ingold, *Structure and Mecanisms in Organic Chemistry*, 2nd edition, Cornell University Press, p. 1146.

Laboratoire de Spectrométrie ultraviolette,
Faculté des Sciences de Brest,
6, *avenue Le-Gorgeu,*
29283 *Brest Cedex.*

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Comparaison des isothermes d'adsorption de monoxyde d'azote sur différentes surfaces graphitiques.* Note (*) de MM. **Marc Matecki**, **André Thomy** et **Xavier Duval**, transmise par M. Jean Barriol.

On compare les isothermes d'adsorption de monoxyde d'azote à 77,3 K sur différents graphites. On montre que les doubles changements de phase précédemment observés dans la formation de la première couche d'adsorption du monoxyde d'azote sur le graphite exfolié ne sont pas particuliers à ce type de graphite, mais que les caractéristiques des isothermes sont plus nettes sur celui-ci que sur les autres graphites, y compris les noirs de carbone graphitisés.

Nous avons exposé précédemment [(1), (2)] l'ensemble de nos résultats concernant l'adsorption de monoxyde d'azote sur différents solides de structure lamellaire, parmi lesquels du graphite exfolié par dissociation thermique du composé d'insertion (graphite naturel-pentachlorure d'antimoine). A 77,3 K, l'isotherme d'adsorption obtenue sur ce dernier adsorbant (courbes 1, *fig.* 1 et 2) se caractérise par trois parties verticales

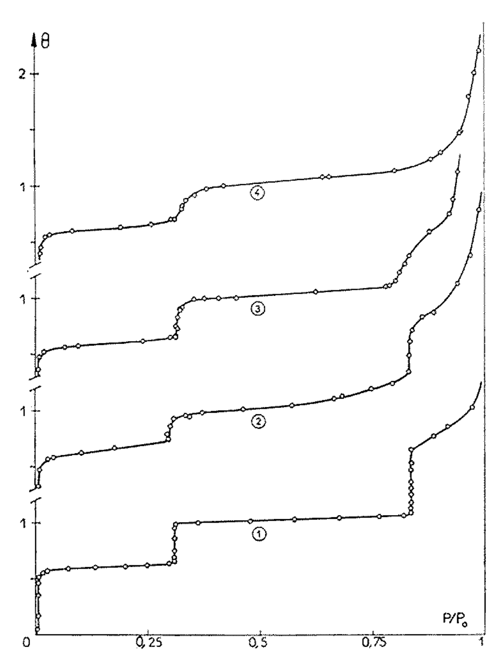


Fig. 1. — Isothermes d'adsorption de monoxyde d'azote à la température de l'azote liquide (77,3 à 77,4 K) sur : (1) Graphite exfolié (aire spécifique 45 m^2/g); (2) Graphite naturel de Madagascar purifié au chlore (aire spécifique 0,4 m^2/g); (3) Sterling MTG 3 000°C (Cabot-aire spécifique : 7 m^2/g); (4) Sphéron 6 (Cabot-aire spécifique : 90 m^2/g).

Les deux premières marches des isothermes sont en réalité des « sous-marches » intéressant la formation de la première couche adsorbée [*cf.* (1), (2)].

A 77,3 K, $P_0 = 7,6.10^{-2}$ Torr.

de hauteur inégale, traduisant trois changements de phase du premier ordre au cours de la formation du film à sous-saturation. En comparant d'une part les renseignements fournis par les isothermes avec les données cristallographiques, d'autre part les résultats obtenus sur graphite avec ceux obtenus sur les halogénures de cadmium, nous avons

montré précédemment [(1), (2)] que les deux premiers changements de phase intéressent la formation de la première couche et traduisent un changement de structure de cette couche. Ainsi, le premier changement de phase correspond au passage de la première couche d'un état dilué à un premier état condensé 2 D (2 D = bidimensionnel) dans lequel les molécules sont disposées « à plat » sur la surface, tandis que le deuxième changement de phase amène la couche dans un nouvel état 2 D beaucoup plus dense dans lequel le film est « solide », les molécules adsorbées étant dimérisées et redressées sur la surface,

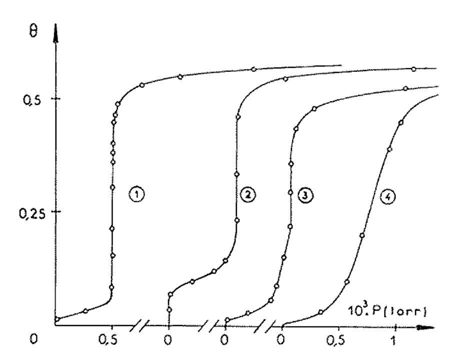


Fig. 2. — Première sous-marche des isothermes de monoxyde d'azote à 77,3 K sur : (1) Graphite exfolié; (2) Graphite naturel de Madagascar; (3) Sterling MTG; (4) Sphéron 6.

comme dans le plan de densité maximale du cristal normal (3). (La nature « liquide » ou « solide » du premier changement de phase et la question de savoir si l'adsorbat y est dimérisé restent à élucider.)

Dans la présente Note, nous comparons l'isotherme relative au graphite exfolié à celles obtenues à la température de l'azote liquide sur du graphite naturel non exfolié (courbes 2, *fig.* 1 et 2) et sur du noir de carbone du type Sterling MTG graphitisé vers 3 000°C (courbes 3, fig. 1 et 2). [La technique expérimentale a été décrite précédemment (4).]

Notre but est de montrer :

1° Que les doubles changements de phase observés dans la formation de la première couche d'adsorption de monoxyde d'azote sur le graphite exfolié ne sont pas particuliers à ce type de graphite, de même que les doubles changements de phase observés dans la formation de la première couche d'adsorption de gaz rares [(4), (5)];

2° Comment se manifeste dans les isothermes l'influence des bords des feuillets graphitiques dans le cas d'un graphite naturel non exfolié;

3° Enfin, que le graphite exfolié, dont la grande aire spécifique (jusqu'à 80 m^2/g) principalement constituée de faces de clivage, permet mieux d'approcher le cas idéal d'une surface uniforme (face cristallographique parfaite) que les noirs de carbone graphitisés.

Isotherme relative au graphite naturel de Madagascar. — Sur ce graphite, l'isotherme présente, comme après exfoliation, trois marches nettes (courbes 2, *fig.* 1 et 2), mais du fait de l'hétérogénéité de l'échantillon, les parties verticales sont plus réduites, la pente des paliers entre les marches étant plus importante. Il est possible de décomposer cette isotherme en deux courbes (*fig.* 3) :

— l'une affine de l'isotherme obtenue sur graphite exfolié — courbe $k\,I_{exf}$ — telle que les « hauteurs » de marche comme QR et Q′ R′, ST et S′ T′ soient respectivement

égales, le coefficient d'affinité k étant égal au rapport des hauteurs de marches de l'isotherme I_{nat} à celles de l'isotherme I_{exf} :

$$k = \frac{QR}{Q_0 R_0} = \frac{ST}{S_0 T_0} = 0{,}63 \pm 0{,}02;$$

— l'autre — courbe I′ — obtenue par différence entre la courbe expérimentale I_{nat} et la courbe $k\,I_{exf}$.

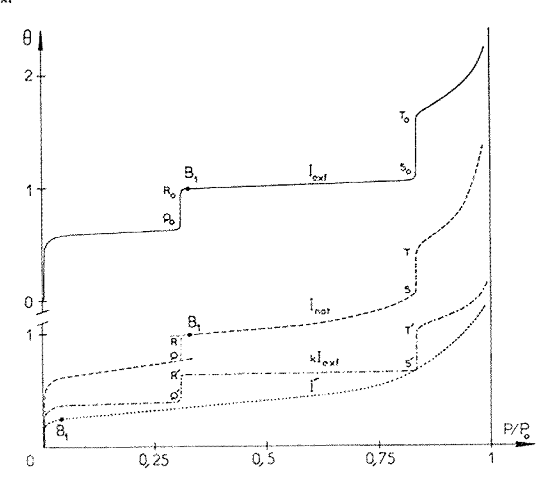


Fig. 3. — Décomposition de l'isotherme de monoxyde d'azote à 77,3 K sur graphite naturel (I_{nat}) en deux isothermes :

$k\,I_{exf}$ (NO; 77,3) et I′ (NO; 77,3).

La courbe $k\,I_{exf}$ représente l'adsorption essentiellement sur la fraction uniforme de la surface, tandis que la courbe I′ correspond à l'adsorption sur la fraction hétérogène de la surface.

Le rapport de la quantité adsorbée au point B_1 de la courbe I′ à la quantité adsorbée au point B_1 de la courbe I_{nat} donnerait le taux d'hétérogénéité du graphite naturel, si la section d'encombrement de la molécule NO était la même, aussi bien sur la fraction uniforme (plans de clivage) que sur la fraction non uniforme (essentiellement les bords des feuillets de graphite) de la surface. En fait, ce rapport (0,24 ± 0,04) semble légèrement inférieur à celui déduit des isothermes de krypton sur le même graphite [0,29 ± 0,04, *cf.* (4)]. Ceci tend à montrer que sur la fraction non uniforme de la surface, la section d'encombrement moyenne de la molécule NO est supérieure à celle déterminée sur la fraction uniforme de la surface (1) (7,3 Å^2 au lieu de 6,5 Å^2).

Isotherme relative au noir de carbone graphite Sterling MTG. — Le Sterling MTG est un graphite artificiel très pur, tout à fait comparable au P 33 qui, en raison de l'homogénéité de sa surface, a été utilisé dans de nombreux travaux portant sur l'adsorption [notamment par Champion et Halsey (6), Polley et coll. (7), Singleton et Halsey (8), Amberg et coll. (9), Clark (10)]. Les isothermes de krypton sur Sterling MTG et sur graphite exfolié ont déjà été comparées (4). Leurs parties terminales révèlent des différences interprétables par une condensation inter ou intra granulaire plus importante

pour le Sterling MTG. Une différence analogue se manifeste dans les isothermes de monoxyde d'azote (sur Sterling MTG, la dernière marche est fortement estompée, *cf.* courbe 3, *fig.* 1), mais on observe en plus une différence déjà dans leur partie initiale : sur Sterling MTG, la première partie verticale de l'isotherme est moins étendue, car elle est précédée, jusqu'à $\theta = 0{,}2$, d'une partie oblique (courbe 3, *fig.* 2) dans laquelle la chaleur isostérique d'adsorption est inférieure à celle caractérisant le changement de phase ([11]). Ceci est révélateur d'un manque d'uniformité de la surface auquel le monoxyde d'azote est plus sensible que le krypton et qui gênerait les interactions « latérales » entre molécules adsorbées. Il est d'ailleurs possible que l'inclinaison de la dernière marche soit due à ce manque d'uniformité de la surface plutôt qu'à une condensation inter ou intra granulaire. En effet, sur le Sphéron 6, noir moins bien graphitisé que le Sterling MTG, la première marche ne comporte plus de parties verticales et la seconde a disparu (courbes 4, *fig.* 1 et 2). Cette disparition semble révéler l'existence d'une seule couche d'adsorption sur le Sphéron 6, alors qu'il s'en forme au moins deux sur les autres graphites. Ceci montre également l'influence de l'uniformité de la surface sur le nombre de couches successives que l'on peut mettre en évidence à sous-saturation.

(*) Séance du 4 août 1975.

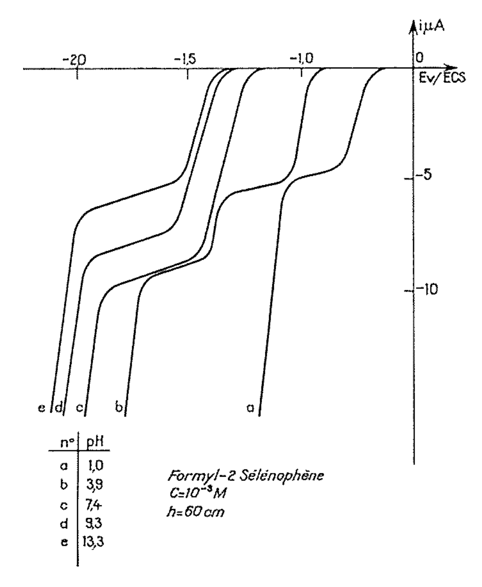
([1]) M. Matecki, A. Thomy et X. Duval, *J. Chim. Phys.*, 71, 1974, p. 1484.
([2]) M. Matecki, A. Thomy et X. Duval, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 647.
([3]) W. J. Dulmage, E. A. Meyers et W. N. Lipscomb, *Acta Cryst.*, 6, 1953, p. 760; W. N. Lipscomb, F. E. Wang, W. R. May et E. L. Lippert, *Acta Cryst.*, 14, 1961, p. 1101.
([4]) A. Thomy et X. Duval, *J. Chim. Phys.*, 66, 1969, p. 1966.
([5]) X. Duval et A. Thomy, *Carbon* 13, 1975, p. 242.
([6]) W. N. Champion et G. D. Halsey, *J. Phys. Chem.*, 57, 1953, p. 646.
([7]) W. H. Polley, W. D. Schaeffer et W. R. Smith, *J. Phys. Chem.*, 57, 1953, p. 469.
([8]) J. H. Singleton et G. D. Halsey, *J. Phys. Chem.*, 58, 1954, p. 330 et 1011.
([9]) C. H. Amberg, W. B. Spencer et R. A. Beebe, *Canad. J. Chem.*, 33, 1955, p. 305.
([10]) H. Clark, *J. Phys. Chem.*, 59, 1955, p. 1068.
([11]) J. Regnier, résultats non publiés.

Centre de Cinétique physique et chimique
du C. N. R. S.,
route de Vandœuvre,
54600 *Villers-les-Nancy.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Réduction électrochimique sur électrode de mercure du formyl-2 sélénophène en milieu hydroéthanolique.* Note (*) de MM. **Didier Guerout** et **Claude Caullet**, présentée par M. Gaston Charlot.

L'étude polarographique et les réductions préparatives sur mercure du formyl-2 sélénophène montrent un comportement classique d'aldéhyde. Le glycol correspondant a été caractérisé.

Introduction. — Les réductions électrochimiques des dérivés carbonylés aromatiques en milieu partiellement aqueux conduisent généralement à l'obtention d'un pinacol [(1), (2), (3)].



Courbes $i = f(E)$ pour différents pH.

La réduction a été conduite sur électrode de mercure en milieu eau-éthanol à 20 % en volume en présence de perchlorate de sodium 3 M.

Étude polarographique (voir *fig.*). — L'évolution des courbes intensité-potentiel en milieu tamponné nous conduit à distinguer quatre domaines de pH.

En milieu de pH < 2, les courbes $i = f(E)$ ne montrent qu'une seule vague dont le potentiel de demi-vague diminue de 61 mv/upH quand le pH croît. Cette vague est monoélectrique.

En milieu de pH compris entre 2 et 5, les courbes $i = f(E)$ montrent deux vagues. La hauteur de la seconde vague représente les trois-quarts de la hauteur de la première vague. Les potentiels de demi-vague varient cathodiquement avec le pH à raison de 61 mv/upH pour la première vague et à raison de 20 mv/upH pour la seconde.

La première des deux vagues observées est monoélectronique tandis qu'une réduction à potentiel contrôlé sur le palier de la seconde conduit à un nombre de faraday/mole consommé compris entre 1 et 2.

En milieu neutre et alcalin ($5 < pH < 11$) les courbes $i = f(E)$ ne montrent qu'une seule vague dont la hauteur est sensiblement égale à la somme des hauteurs des deux vagues observées dans le domaine de pH précédent. La réduction à potentiel contrôlé sur le palier de ces vagues conduit à un nombre de faraday/mole consommé compris entre 1 et 2.

En milieu très alcalin ($pH > 11$), la vague unique observée a une hauteur qui décroît quand le pH croît pour atteindre vers $pH = 13$ la hauteur de la première vague observée en milieu acide. Cette vague est monoélectronique.

Les critères d'Ilkovic (température, pression de mercure) sont vérifiés pour l'ensemble des vagues; les transformées logarithmiques des courbes $i = f(E)$ ainsi que les résultats de voltampérométrie cyclique sont caractéristiques d'un système lent et globalement irréversible. Les vagues observées ont une hauteur directement proportionnelle à la concentration en substance électroactive. La variation du potentiel de pic cathodique en fonction de la vitesse de balayage est de 20 mv/décade de vitesse en milieu acide sur la première vague et de 35 mv/décade de vitesse en milieu acide et neutre sur la seconde vague ou sur la vague unique. Cette variation du potentiel de pic cathodique a lieu dans le sens cathodique avec la vitesse de balayage et dans le sens anodique avec la concentration en substance électroactive.

Au cours des réductions, le produit de réduction subit des réactions parasites de dégradation avec obtention de sélénium. Ces réactions ont lieu en milieu alcalin. Leur importance dépend de la concentration en substance électroactive et de la concentration en alcool éthylique.

ÉTUDE PAR SPECTROSCOPIE ULTRAVIOLETTE. — En réduisant à un potentiel correspondant au palier de la vague, en milieu acide, neutre et alcalin, les deux maximums d'absorption du formyl-2 sélénophène situés à 305 et 275 nm (4) disparaissent tandis qu'apparaît vers 250 nm un maximum qui subsiste seul en fin de réduction. Le maximum observé à 250 nm peut être attribué au glycol (I).

RÉDUCTIONS PRÉPARATIVES. — Les réductions préparatives ont été conduites en milieu acide, neutre et faiblement alcalin à cause des réactions de dégradation. Quel que soit le pH de la solution et le potentiel, la réduction donne une huile, dont le spectre infrarouge montre la présence de vibrations (OH) intenses à 3 410 et 3 240 cm^{-1}, ainsi que des produits résineux. Le produit principal de la réduction (dihydrosélénoïne) est caractérisé par son diphényl uréthane.

OH OH
Se —C—C— Se (I)
H H

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS. — La réduction en milieu acide sur la première vague correspond à :

Se —C(=O)H + H^+ + e^- ⟶ Se —Ċ(OH)H ⟶ glycol (I)
(II)

En milieu acide et neutre sur la deuxième vague ou sur la vague unique évoluent deux réactions concurrentielles; d'une part la réduction monoélectrique du carbonyle suivant le schéma ci-dessus et d'autre part la réduction monoélectrique du radical (II) en radical anion (III).

(II) + e^- ⟶ (III) $\xrightarrow{H^+}$ Alcool primaire

L'alcool primaire non identifié évoluerait pour former les produits résineux. Dans ce même milieu la deuxième étape de la réduction n'interviendrait qu'en fin de réduction car la dimérisation est rapide comme en témoigne l'absence du pic de réoxydation du radical (I) en voltampérométrie cyclique.

(*) Séance du 21 juillet 1975.

(1) E. Laviron, *Coll. Geck Chem. Comm.*, 30, 1965, p. 4219-4235.
(2) P. Zumann, *Coll. Geck Chem. Comm.*, 33, 1968, p. 2548-2559.
(3) S. Mairanovoskii, *Bull. Acad. Sci. U. R. S. S.; Din. Chem. Ser.*, 12, 1961, p. 2003-2017; *Gazz. Chim. Ital.*, 88, 1958, p. 453-457.

Laboratoire de Chimie analytique
de l'I. N. S. C. I. R.,
Groupe de Chimie analytique de l'I. S. H. N.,
B. P. n° 8,
76130 *Mont-Saint-Aignan.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Gonflement et propriétés acides des copolymères acide acrylique-acrylate de méthyle, réticulés par des diacrylates d'ω glycols de différentes longueurs.* Note (*) de M. **François Henry**, présentée par M. Georges Champetier.

Au cours de l'étude physicochimique de résines acryliques échangeuses d'ions dont la capacité et le taux de réticulation sont maintenus constants, les déterminations de la constante apparente d'acidité (K_a) et du taux de gonflement ont été effectuées en fonction de la longueur et de la nature de l'agent de réticulation. L'influence de la longueur est beaucoup moins marquée que celle de la rigidité de l'agent réticulant.

Dans des Notes précédentes [(1), (2), (3)] nous avons exposé la préparation des monomères, des résines qui en sont issues et l'étude de la cinétique et des propriétés particulières de l'échange d'ions à un pH déterminé.

En vue de compléter cette étude, nous avons cherché à déterminer sur ces mêmes résines leur taux de gonflement en milieu aqueux et leur constante apparente d'acidité tirée de l'équation empirique d'Henderson-Hasselbach (4).

Gonflement en milieu aqueux. — Comme l'a mis en évidence l'étude comparative de Gregor, Held et Bellin (5), la méthode de centrifugation pour déterminer le gonflement est de loin supérieure aux autres méthodes (humidité relative, microcomparateur, dosage indirect par colorimétrie) à la fois par sa précision et par la bonne reproductibilité des mesures.

Mode opératoire. — Suivant les travaux de Pepper, Reichenberg et Hale (6), le récipient utilisé pour les mesures de gonflement est un creuset filtrant pouvant être centrifugé. Environ 1 g de résine (à teneur connue en humidité) est déposé sur le fond du creuset; toutes les pesées sont effectuées dans une boite à pesée.

Le creuset est ensuite rempli d'eau distillée, immergé dans un bécher d'eau pendant 5 h à la température ambiante. L'eau est séparée de la résine, d'abord par essorage à la trompe pendant 1 mn, puis par centrifugation du creuset pendant 10 mn.

Le creuset est de nouveau pesé dans les mêmes conditions pour obtenir l'augmentation de masse due à l'eau de gonflement.

Sur chaque échantillon de résine cette opération est effectuée cinq fois et les résultats rapportés sont les moyennes des cinq mesures.

Les conditions de centrifugation avaient été préalablement mises au point quant à la reproductibilité des résultats. Elles correspondent ici à une vitesse de rotation de 1 800 t/mn, soit 115,3 g.

Tableau I

Résines réticulées aux diacrylates	E	Pr	B	P	H	D	Q	Cy
Gonflement (%)	42	56	46	41	50	43	57	54

Ces résultats prouvent que le gonflement en milieu aqueux suit également l'ordre des facteurs de séparation à pH = 8 (3). En effet, à part le comportement de la résine réticulée au diacrylate de propane diol, le gonflement croît autant en fonction de la lon-

gueur qu'en fonction de la rigidité des réticulants. En outre, les résines réticulées aux diacrylates de pentane diol et de diéthylène glycol se placent un peu à part comme au cours des mesures des facteurs de séparation.

CONSTANTE APPARENTE D'ACIDITÉ. — Il nous a paru intéressant d'élargir le domaine d'étude de ces résines en opérant, non pas à pH constant comme pour la détermination du facteur de séparation, mais sur une gamme étendue de pH.

Par analogie avec les monoacides faibles, et après diverses extensions de la théorie des polyélectrolytes, Kern, Katchalsky et Spitnik [7] ont montré qu'il existait une relation de caractère plus empirique que théorique entre le pH d'une suspension de résine et son degré de saturation.

$$\mathrm{pH} = \mathrm{pK}_a - \log\frac{1-\alpha}{\alpha}.$$

Dans cette formule K_a représente la constante apparente d'acidité ou d'ionisation et α le degré de saturation de la résine, c'est-à-dire le nombre de milliéquivalents d'ions échangés par milliéquivalents de fonctions échangeables totales (capacité).

Dans les limites d'application de cette formule, soit pour des valeurs de α comprises entre 20 et 80 %, la connaissance du pH pour différentes valeurs de α permet de déterminer graphiquement le pK_a et la pente (n) de la droite. La connaissance de cette dernière revêt un intérêt particulier. En effet, selon Morawetz et Oosawa [[8], [9]], $n-1$ mesure l'intensité de l'énergie de répulsion au sein d'une résine, exercée entre eux par les groupes chargés.

Il faut néanmoins ajouter que cette équation n'est vraiment utilisable que pour des milieux de force ionique constante et sur des résines peu réticulées.

MODE OPÉRATOIRE. — Dans des récipients contenant :

– un même poids de résine ($\simeq$ 0,1 g) de granulométrie constante (215 à 300 μm);

– une même quantité d'eau distillée (80 cm^3) soigneusement dégazée, additionnée d'une quantité constante de chlorure de l'ion à échanger (10 cm^3.1 M).

On verse successivement des quantités croissantes d'hydroxyde sous agitation constante, à l'abri de l'air et, après plus de 48 h de mise en équilibre, le pH de chacun des récipients est déterminé.

TABLEAU II

Résines réticulées aux diacrylates	LiOH	CsOH
E.	pK_a = 6,26 n = 2,9	pK_a = 6,26 n = 2,5
Pr.	pK_a = 6,16 n = 2,0	pK_a = 6,10 n = 2,30
B.	pK_a = 5,84 n = 2,1	pK_a = 5,87 n = 1,8
P.	pK_a = 5,95 n = 2,0	pK_a = 6,10 n = 2,3
H.	pK_a = 5,85 n = 1,6	pK_a = 5,96 n = 1,7
D.	pK_a = 6,08 n = 1,9	pK_a = 6,15 n = 3,1
Q.	pK_a = 5,74 n = 1,4	pK_a = 5,86 n = 2,0
Cy.	pK_a = 5,91 n = 1,6	pK_a = 5,89 n = 2,3

Les déterminations du pK_a et de n ont été effectuées sur toutes les résines dont les réticulants sont successivement, les diacrylates d'éthylène glycol (E), propylène glycol Pr, butane diol 1,4 (B), pentane diol 1,5 (P), diéthylène glycol (D), hydroquinone (Q), cyclohexane diol (Cy), hexane diol 1,6 (H). Les hydroxydes utilisés sont LiOH et CsOH.

ANALYSE DES RÉSULTATS. — Comme nous l'avions constaté ([3]) on observe une constante d'acidité (K_a) d'autant plus élevée que le réticulant est soit plus long, soit plus rigide.

L'ordre d'acidité ne diffère pas non plus de l'ordre des facteurs de séparation vis-à-vis des ions; à savoir

$$Cs^+ \leqq Li^+.$$

La valeur de la pente de ces droites (n) corrobore en partie ces constatations, car on observe une valeur d'autant plus faible de cette dernière que les réticulants sont : soit plus longs, soit plus rigides.

CONCLUSION. — Il ressort des études physicochimiques effectuées sur ces résines échangeuses d'ions réticulées [([1]), ([2])] que :

La longueur du réticulant a une influence sensible, mais de faible importance sur le facteur de séparation. En plus, les variations observables sur la constante apparente d'acidité et sur le gonflement en milieu aqueux confirment cette influence.

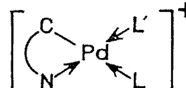
Cependant nous avons pu mettre en évidence qu'à longueur comparable, les réticulants à structure rigide ont un effet beaucoup plus marqué que ceux à chaîne souple.

(*) Séance du 15 septembre 1975.

([1]) F. HENRY et H. JULLIEN, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 639.
([2]) F. HENRY et H. JULLIEN, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 684.
([3]) F. HENRY, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 183.
([4]) W. KERN, *Z. Physik. Chem.*, 181, 1938, p. 249.
([5]) H. P. GREGOR, K. M. HELD et J. BELLIN, *Analytical Chemistry*, 23, 1951, p. 620.
([6]) K. W. PEPPER, D. REICHENBERG et D. K. HALE, *J. Chem. Soc.*, 36, 1952, p. 3129.
([7]) A. KATCHALSKY et P. SPITNIK, *J. polym. Sc.*, 2, 1947, p. 432.
([8]) H. MORAWETZ, *High Polymers XXI*, Interscience Publishers, New York, 1965.
([9]) F. OOSAWA, *Polyelectrolytes*, M. Dekker inc., New York, 75, 1971.

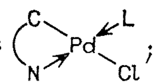
Laboratoire de Chimie macromoléculaire appliquée du C.N.R.S.,
2, *rue Henry-Dunant,*
94320 *Thiais.*

CHIMIE DE COORDINATION. – *Réactivité de composés cyclopalladiés* [1]. *Synthèse de composés cationiques.* Note (*) de M. **Jean Dehand**, Mlle **Jeanne Jordanov**, MM. **Michel Pfeffer** et **Maurice Zinsius**, présentée par M. Fernand Gallais.

Nous présentons la préparation de complexes cyclopaladiés chargés. La spectroscopie infrarouge et la RMN du proton permettent de caractériser les espèces cationiques 

isolées en présence de PF_6^- [11]. Nous proposons un mécanisme susceptible d'expliquer la stéréochimie de ce composé.

L'étude de la réactivité des ponts halogènes du composé cyclopalladié dimère $[Pd(C-N)Cl]_2$ [[1], [2]] nous a permis de montrer que lorsque le coordinat entrant est anionique (tels les halogénures) c'est le chlore en *trans* du carbone qui est déplacé [3] conformément à l'effet *trans* plus important du carbone σ lié comparé à celui de l'azote tertiaire [4].

Par contre, lorsque le coordinat entrant est neutre à atome donneur du groupe V c'est toujours le chlore en *trans* de l'azote qui est déplacé [2]. Parmi les composés obtenus avec ces coordinats neutres nous nous sommes intéressés à la réactivité des composés 

; ils ont la particularité très intéressante de posséder deux atomes d'effet *trans* différent fixés en *cis* sur le palladium. Il est ainsi possible de comparer directement la réactivité des liaisons en *trans* de ces deux atomes.

Si dans des solvants tels que le dichlorométhane, le tétrahydrofuranne, l'acétone, etc. l'action d'un coordinat L′ plus nucléophile que L [5] conduit seulemen tau remplacement du second par le premier, dans ces mêmes solvants mais en présence de PF_6^-, nous avons isolé une espèce cationique par fixation d'une seconde molécule L′ sur le palladium.

Les réactions observées peuvent être schématisées comme suit dans deux cas *a* et *b* :

$$Pd(C-N)LCL + L' \xrightarrow[NH_4PF_6]{CH_2Cl_2} [Pd(C-N)LL']PF_6 + \underline{NH_4Cl}\downarrow$$

(*a*) L = pyridine (Py), L′ = triéthylphosphine (PEt_3), triphénylphosphine (PPh_3),

(*b*) L = PPh_3, PEt_3, L′ = Py

SYNTHÈSE. — *Composé* $[Pd(C\text{-}N)PyPPh_3]PF_6$ *en partant du complexe phosphiné* (*b*). — On prépare une suspension de 0,35 g (2 mmoles) de NH_4PF_6 dans une solution de 0,62 g (1 mmole) de Pd (C – N) PPh_3Cl dans 70 ml de dichlorométhane. A cette suspension on ajoute 0,12 ml (1,5 mmoles) de pyridine. Après élimination, par filtration, du NH_4Cl qui a précipité on obtient une solution limpide jaune clair. On évapore cette solution à

la moitié de son volume initial et par addition d'éther de pétrole on précipite le composé [Pd (C–N) PyPPh$_3$]PF$_6$. Ce composé est recristallisé dans un mélange dichlorométhane/éther de pétrole.

Analyse : calculé % : C 55,40; H 4,10; N 5,25; trouvé C 54,7; H 3,9; N 5,3.

Le composé [Pd (C–N)PyPEt$_3$]PF$_6$ se prépare de façon tout à fait analogue en partant de Pd(C–N)PEt$_3$Cl.

Aanalyse : calculé % : C 45,65; H 5,00; N 6,40; trouvé : C 44,7 ; H 5,15 ; N 6,5.

La préparation de ces composés cyclopalladiés en partant du complexe pyridine (*a*) se fait de façon analogue.

ÉTUDE SPECTROSCOPIQUE. — Les spectres infrarouge et RMN (*cf.* tableau) des composés préparés suivant (*a*) ou (*b*) sont exactement superposables.

Nous leur attribuons la stéréochimie suivante :

[C–N Pd ← PR$_3$, ← Py] PF$_6$ R = Et, Ph.

Fréquences infrarouges des composés [Pd (C–N) PyPR$_3$]$^+$PF$_6^-$ (en pastilles KBr)

	ν_{N-H}	$\nu_{C=N}$	$\nu_{C=C}$	γ_{C-H}	φ_{C-C}	Py	PR$_3$	PF$_6$
[Pd (C–N) PyPPh$_3$] PF$_6$..	3352 F	1605 TF	1581 F	753 TF	727 m 697 TF	1449 TF	1440 TF 532 TF 519 m	880 ep 850 TF 560 TF
[Pd (C–N) PyPEt$_3$] PF$_6$..	3366 TF	1607 TF	1582 F	758 TF	726 F 702 F	1452 TF	2988 F 2942 F 2886 m 1040 TF	886 F 840 TF 560 TF

Les spectres de ces composés révèlent la présence simultanée de la pyridine et de la phosphine coordonnées au palladium. La valeur élevée de la fréquence ν_{N-H} est comparable à celle relevée pour les composés cationiques [(2), (3)]. Les autres fréquences entre 1 700 et 600 cm^{-1} permettent de caractériser le coordinat (C–N) (3). Enfin les bandes d'absorption caractéristiques de l'anion PF$_6^-$ sont relevées sur les deux spectres (6).

Seul le composé [Pd(C–N)PyPEt$_3$]PF$_6$ est assez soluble dans CDCl$_3$ pour en permettre l'étude par la RMN du proton.

Le quintuplet relevé à $\tau = 8{,}93.10^{-6}$ et le multiplet centré à $8{,}45.10^{-6}$ sont respectivement les signaux relatifs aux protons des groupes méthyle et méthylène de la triéthylphosphine. Les protons en position « 2 » et « 4 » dans la pyridine résonnent respectivement à $\tau = 1{,}82$ et $2{,}48.10^{-6}$.

Leur blindage est plus important que dans le composé (C–N)Pd(← Py)(Cl) (2) ce qui montre que cette pyridine n'est pas coordonnée en *trans* de l'azote.

Au cours de la réaction dans le cas (*a*), la pyridine initialement en *trans* de l'azote passe en *trans* du carbone. Pour expliquer cette migration nous proposons un chemin réactionnel en deux étapes [(5), (7)] :

Dans la première étape, la phosphine, meilleur nucléophile (8), vient substituer la pyridine; cette substitution a lieu sans que le chlore soit déplacé (5). Néanmoins dans la seconde étape la pyridine libérée déplace le chlore; l'espèce cationique formée étant stabilisée par l'anion PF_6^-.

Dans le cas (*b*) la réaction confirme ce chemin réactionnel puisque l'action de la pyridine sur en présence de PF_6^- donne un composé présentant une stéréochimie identique. Cependant le mécanisme de formation du composé PF_6 mériterait d'être corroboré par une étude cinétique.

L'obtention de ce composé ainsi que celle de PF_6 (2) nous a amenés à tenter la préparation du composé PF_6 par une méthode analogue. Cependant la tentative de fixation d'une deuxième molécule de phosphine en *trans* du carbone a toujours échoué.

Ceci peut être expliqué de deux façons différentes :

— Un effet antisymbiotique sur le métal (9) peut empêcher la fixation d'une phosphine, coordinat mou (8) en *trans* du carbone aromatique.

— L'encombrement plus grand de la position en *trans* du carbone peut être un facteur important rendant impossible la fixation d'une phosphine assez encombrée dans cette position. En effet, pour le composé cyclométallé du palladium ou du platine avec la benzo (*h*) quinoléine (10) les deux positions en *trans* du carbone et de l'azote présentent un encombrement très voisin et la fixation de deux phosphines a été possible.

(*) Séance du 21 juillet 1975.

(1) *Cf.* J. Dehand et M. Pfeffer, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 363.

(2) J. Dehand, M. Pfeffer et M. Zinsius, *Inorganica Chim. Acta*, 13, 1975, p. 229.

(3) M. Zinsius, *Thèse de 3e Cycle*, Strasbourg, 1975.

(4) P. Souchay et J. Lefevre, *Équilibres et réactivités des complexes en solution*, Masson Ed., Paris, 1969, p. 267.

(5) J. Dehand, M. Pfeffer et M. Zinsius, *Assemblée Annuelle Soc. chim. Fr.*, Caen, mai 1975.
(6) H. Siebert, *Schwingungsspektroskopie in der anorg. Chemie*, Springer Verlag, Berlin, 1966.
(7) M. Pfeffer, *Thèse d'État*, Strasbourg, 1975.
(8) R. G. Pearson, H. Sobel et J. Songstad, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 319.
(9) R. G. Pearson, *Inorg. Chem.*, 12, 1973, p. 713.
(10) B. N. Cockburn, D. V. Howe, T. Keating, B. F. G. Johnson et J. Lewis, *J. C. S. Dalton*, 1973, p. 404.
(11) C—N=(N, N-phénylamino) (méthylbenzilidène)-2-C, N ou acétophénone phénylhydrazone.

Laboratoire de Chimie de Coordination du L. A. 134,
Université Louis-Pasteur,
4, *rue Blaise-Pascal*,
67008 *Strasbourg Cedex.*

CHIMIE STRUCTURALE ORGANIQUE. — *Structure moléculaire de la β-D-ribofurannosyl-8 adénine*. Note (*) de Mme Odette Lefebvre-Soubeyran, MM. Jean-Paul Declercq, Gabriel Germain, Tam Huynh-Dinh et Jean Igolen, présentée par M. Jacques Trefouël.

L'étude structurale de la D-ribofurannosyl-8 adénine par la diffraction des rayons X a confirmé la configuration β de cette molécule. A l'état cristallin, deux molécules de conformation différente sont présentes dans la maille élémentaire. L'une est *anti* et *gauche-gauche*, l'autre est *syn* et *gauche-trans*. Elles sont associées par un système de liaisons hydrogène du type Watson-Crick.

La D-ribofurannosyl-8 adénine est un C-nucléoside analogue de l'adénosine. La configuration β a été établie d'après les spectres de RMN et dichroïsme circulaire ([1]). Comme certaines de ces caractéristiques physiques (RMN, α_D) diffèrent de celles publiées auparavant pour la même structure, mais obtenue par une synthèse différente ([2]), nous avons voulu vérifier sa configuration par diffraction des rayons X.

Le composé cristallise dans le système orthorombique $P\,2_1\,2_1\,2_1$ le réseau ayant pour paramètres :

$$a = 9{,}11\ \text{Å}, \qquad b = 13{,}3\ \text{Å}, \qquad c = 19{,}6\ \text{Å}.$$

Le volume de la maille élémentaire et la densité du cristal impliquent la présence de 8 molécules par maille, soit 2 par unité asymétrique.

Les intensités de diffraction ont été enregistrées à l'aide d'un diffractomètre automatique « CAD-3 Enraf-Nonius » jusqu'à un angle de Bragg de 67° en utilisant la radiation K_a duc uivre. On a pu mesurer ainsi 2 240 réflexions indépendantes non nulles. Elles ont été corrigées du facteur de Lorentz-polarisation. La méthode de Wilson donne pour le coefficient d'agitation thermique : $B = 2{,}1\ \text{Å}^2$.

Le programme de Braun, Hornstra et Leenhouts ([3]) qui utilise une méthode d'investigation de la fonction de Patterson a permis d'établir la structure et les différents paramètres ont été affinés par moindres carrés à l'aide d'une version locale de ORFLS ([4]) en maintenant isotropes les coefficients d'agitation thermique.

La figure ci-jointe donne une projection des deux molécules « A » et « B » de l'unité asymétrique sur le plan YOZ parallèlement à l'axe OX. Elles sont associées par un système de liaison hydrogène du type Watson-Crick.

Pour chacune des molécules, la configuration est β comme l'avaient laissé prévoir les spectres de RMN. Les longueurs de liaison et les angles de valence sont comparables aux valeurs obtenues pour l'adénosine ([5]) et l'on trouve pour la liaison $C_8-C_{1'}$, une longueur de 1,50 Å ($\sigma = 0{,}02$).

Le calcul des angles dièdres caractéristiques révèle au niveau du sucre des structures assez différentes pour les deux molécules. Le cycle furannose est twisté $C_{3'}$-*endo*, $C_{2'}$-*exo*, mais l'effet est plus accentué pour la molécule « A » que pour la molécule « B ». De plus,

tandis que la molécule « B » est *syn* et *gauche-trans*, la molécule « A » est *anti* et *gauche-gauche*, ce qui lui permet de présenter une liaison hydrogène intra-moléculaire entre les atomes $O_{5'}$ et N_9 (D = 2,78 Å). Ces résultats ont été rassemblés sur le tableau suivant :

Structure	Molécule « A » (*)	Molécule « B »
Base.................	*Anti* (X = 25°)	*Syn* (X = − 4°)
Sucre (**)............	$C_{3'}$-*endo* (*d* = 0,34 Å)	$C_{3'}$-*endo* (*d* = 0,40 Å)
	$C_{2'}$-*exo* (*d* = − 0,34 Å)	$C_{2'}$-*exo* (*d* = − 0,17 Å)
Liaison $C_{4'}$-$C_{5'}$.......	*Gauche-gauche*	*Gauche-trans*
	$\psi_{OO} = -62°$	$\psi_{OO} = 58°$
	$\psi_{OO} = 55°$	$\psi_{OC} = -117°$

(*) La molécule « A » présente une liaison hydrogène intramoléculaire.

(**) *d* est la distance de l'atome $C_{2'}$ ou $C_{3'}$ au plan formé par les atomes O′, $C_{1'}$, $C_{4'}$.

L'analyse conformationnelle [6] par RMN à 250 MHz de la molécule en solution dans le DMSO a montré un équilibre (49/51) entre les deux conformations N ($C_{2'}$-*exo* − $C_{3'}$-*endo*) et S ($C_{2'}$-*endo* − $C_{3'}$-*exo*), avec une population de rotamère *gauche-gauche* de l'ordre de 59 %.

(*) Séance du 22 septembre 1975.

(1) T. Huynh-Dinh, A. Kolb, C. Gouyette et J. Igolen, *J. Heterocyclic Chem.*, 12, (1), 1975, p. 111.
(2) M. Bobek et J. Farkas, *Coll. Czechoslov. Chem. Comm.*, 34, 1969, p. 247.
(3) P. B. Braun, J. Hornstra et J. I. Leenhouts, *Philips Res. Rep.*, 24, 1969, p. 85-118.

(4) W. R. Busing, K. O. Martin et H. A. Levy, ORFLS, Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Lab., Oak Ridge, Tennessee, 1962.
(5) M. Sundaralingham, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 4963.
(6) D. B. Davies et S. S. Danyluk, *Biochemistry*, 13, 1974, p. 4417.

O. L.-S. :
Laboratoire de Cristallochimie,
C. N. R. S.,
Tour 44,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris Cedex* 05;

J.-P. D. et G. G. :
Laboratoire de Chimie physique
et de Cristallographie,
Université de Louvain,
Bât. Lavoisier,
1, *place Louis-Pasteur,*
1348 *Louvain-la-Neuve* (*Belgique*);

T. H.-D. et J. I. :
Laboratoire de Chimie organique,
Service de Chimie des Protéines,
Institut Pasteur,
28, *rue du Docteur-Roux,*
75015 *Paris.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Régimes de propagation de la détonation dans les mousses aqueuses enfermant un mélange de propane et d'oxygène.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Saint-Cloud** et **Numa Manson**, présentée par M. Paul Laffitte.

Selon la structure des mousses caractérisée par le diamètre d_m prédominant des bulles contenant le mélange gazeux réactif, on observe si $d_m > 3 - 4$ mm, un régime de propagation de la détonation à célérité élevée (2 250 m/s) proche de celle dans le même mélange gazeux seul et indépendant de la masse volumique ρ_m (6 à 25 kg/m³) de la mousse, si $d_m < 3$ mm un régime à célérité faible (400-600 m/s) qui diminue lorsque ρ_m augmente de 6 à 25 kg/m³.

1. Les expériences ont été effectuées dans un tube formé de huit tronçons ($P_1 \ldots P_8$) en verre organique et de deux tronçons en acier (A_1 et A_2) d'égales longueurs (0,6 m) et diamètres internes (28 mm). Un des tronçons en acier (A_1) était placé à 1,20 m de l'extrémité I où s'effectuait la mise à feu au moyen d'inflammateurs électriques avec lesquels, dans les mêmes conditions, la longueur de prédétonation dans le mélange strict de propane avec l'oxygène est de l'ordre de 0,8 m.

Le second tronçon métallique (A_2) était disposé à 4,6 m de cette même extrémité. Chacun des deux tronçons était équipé de deux capteurs piézoélectriques [*cf.* ([1])] fixés à 500 ± 1 mm l'un de l'autre et permettant d'une part la commande de chronographes électroniques pour la mesure à ± 0,5 % de la célérité du front de l'onde de pression, et l'enregistrement de l'évolution de la pression au moyen d'oscillogrammes. Tous ces capteurs étaient étalonnés et contrôlés et les enregistrements obtenus analysés comme décrit dans ([1]).

Par ailleurs, une sonde optique constituée par une fibre optique (diamètre 1 mm) et une cellule photoélectrique était éventuellement disposée dans le même plan que chacun des capteurs et permettait le repérage sur les oscillogrammes de l'instant de passage du front de combustion par rapport à celui de pression.

2. Les mousses étaient préparées dans un mélangeur constitué essentiellement par une enceinte métallique dans laquelle pénètrent à travers un injecteur à aiguille, d'une part de l'eau additionnée d'environ de 5 % d'un détersif, et d'autre part le mélange stœchiométrique de propane (à 99,9 %) et d'oxygène (à 99,98 %) préparé au préalable et stocké dans un réservoir auxiliaire sous pression. L'émulsion du mélange s'opérait dans un bouchon constitué par un empilement de rondelles de tamis fins (mailles de 0,5 mm) et la mousse finalement stabilisée [*cf* ([2])] dans un tube flexible de 3 m de longueur reliant le mélangeur à l'extrémité I du tube de détonation.

3. Pendant le remplissage de ce dernier, il était procédé à la détermination de la conductivité électrique de la mousse d'une part dans les deux tronçons P_2 et P_3 du tube placés de part et d'autre du tronçon A_1, et d'autre part dans les tronçons P_7 et P_8 disposés de part et d'autre du tronçon A_2. Dans ce but, chacun des tronçons P_2, P_3, P_7 et P_8 avait été muni de deux électrodes annulaires (larges de 5 mm et de même diamètre que le tube) incorporées dans les parois à 500 mm l'une de l'autre. Chaque paire de ces électrodes faisait partie d'un circuit permettant de déterminer la résistance électrique de la mousse

entre celles-ci. En accord avec Clark (3), des expériences préliminaires avaient en effet montré que la loi tension-courant aux bornes de ces électrodes était linéaire, permettant ainsi grâce à un étalonnage préalable (par pesée) de relier la valeur mesurée de la résistance électrique de la mousse à celle de la masse volumique ρ_m. En conséquence avant chaque tir, nous pouvions connaître les valeurs de ρ_m et nous assurer qu'à la précision des mesures près (10 %) elles étaient uniformes dans tout le tube.

4. Par ailleurs, ayant constaté que nous pouvions obtenir pour les mêmes valeurs de ρ_m (6 à 40 kg/m^3), des mousses ayant un aspect différent, nous avons cherché à spécifier cet aspect en nous basant sur celui de la surface de la mousse vue à l'extrémité du tube de détonation, opposée à celle d'inflammation I. Les macrophotographies (×2) de cette surface (telles que celles de la figure 1 représentant deux mousses pour lesquelles

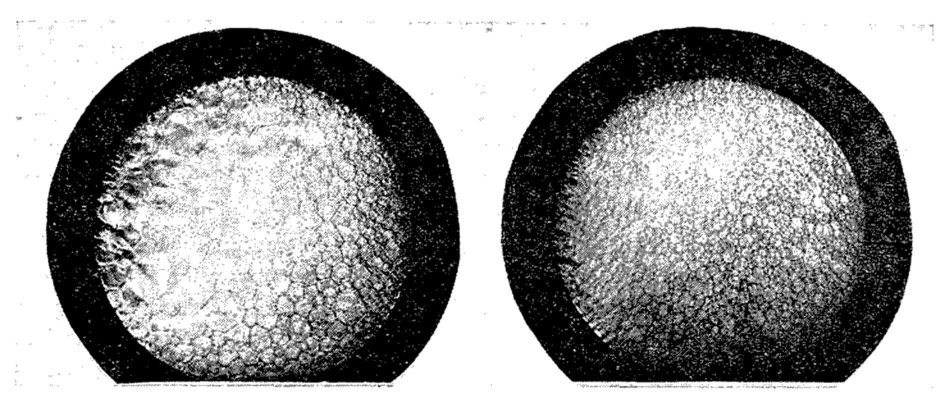


Fig. 1

$\rho_m = 9 \pm 0{,}6$ kg/m^3), nous ont permis de distinguer d'une part des mousses dont la majorité des bulles avaient un diamètre d_m supérieur à 3-4 mm et d'autre part des mousses dont le diamètre prédominant d_m des bulles (d'ailleurs nettement plus nombreuses) était inférieur à 3 mm. [Pour plus de détails on se reportera à la référence (4).]

5. Les expériences effectuées dans des conditions ordinaires de température (290 ± 5 K) et de pression (1 013 ± 15 mbar) ont montré que pour $\rho_m > 20$-25 kg/m^3, la formation de la détonation devient d'autant plus aléatoire que $\rho_m > 25$ kg/m^3 et que pour $6 < \rho_m < 20$ kg/m^3, on observe l'un ou l'autre des trois régimes de propagation présentant des analogies avec ceux observés dans les mélanges gazeux homogènes (5) et que nous avons en conséquence respectivement désignés : « régime normal » (N), « régime à deux fronts » (DF) et « régime de prédétonation » (PD).

Le « régime normal » est observé dans les mousses dont les bulles ont un diamètre prédominant $d_m > 3$-4 mm. Le front de l'onde de pression et celui de combustion ne peuvent être distingués et leur célérité D est pratiquement indépendante de ρ_m (6 à 20 kg/m^3), constante et légèrement inférieure D = 2 250 ± 150 m/s à celle observée (2 360 m/s) dans le mélange de propane et d'oxygène dans les mêmes conditions (pression, température, diamètre du tube). Par contre, la pression de détonation $p_D = 19 \pm 3$ bars

[déduite des oscillogrammes selon la méthode de la référence (1)] est nettement plus faible que celle ($p_D = 30 \pm 3$ bars) dans le mélange gazeux seul.

Le « régime à deux fronts » est observé dans les mousses pour lesquelles $d_m < 3$ mm. Le front de l'onde de pression précède nettement (parfois de 5 à 10 cm) celui de l'onde de combustion. Ces deux fronts ont une célérité pratiquement identique dans les tronçons A_1 et A_2 mais nettement plus faible qu'en régime (N), et qui diminue légèrement (de 600 à 400 m/s) lorsque ρ_m augmente (de 6 à 20 kg/m^3, cf. *fig.* 2). Il en est de même pour la pression p_c immédiatement en arrière du front de l'onde de pression qui de 11 ± 3 bars pour $\rho_m = 6$ à 6,6 kg/cm^3, décroît à 7 ± 2 bars pour $\rho_m \simeq 18$ kg/m^3. En outre, une nouvelle diminution de pression p_c à $p'_c \simeq 0{,}4\,p_c$ a lieu dans l'onde de combustion.

Le « régime de prédétonation » a été observé plus rarement (1 expérience sur 10) et il ne nous a pas été possible de repérer des valeurs de ρ_m et de d_m qui pourraient le caractériser. Sa célérité de propagation et sa structure sont celles du régime (DF) dans le tronçon A_1 et du régime (N) dans le tronçon A_2.

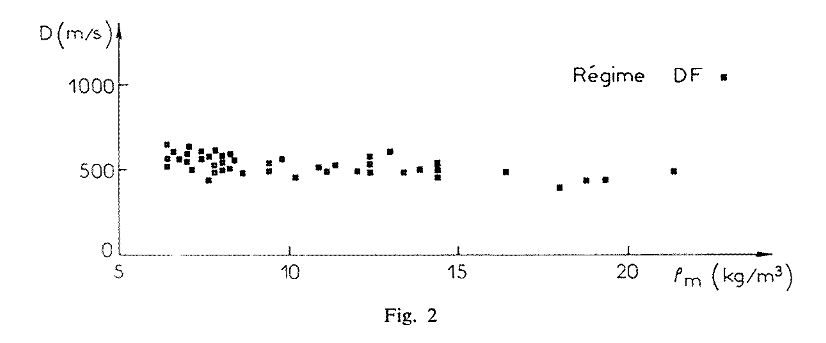


Fig. 2

6. A masse volumique ρ_m des mousses égale, l'occurrence de l'un ou l'autre des régimes (N) ou (DF) nous semble pouvoir être expliquée en se basant sur le fait que l'épaisseur des parois des bulles varie comme le diamètre prédominant d_m de celles-ci, étant donné la variation concomitante du nombre de bulles. En effet, dans ce cas, lors de la rupture des grosses bulles, les gouttes formées sont relativement grosses mais comme en même temps elles sont relativement peu nombreuses, leur surface totale est réduite et elles ont en conséquence un effet moindre sur les processus immédiatement derrière le front d'onde de pression que celui des gouttes plus fines et plus nombreuses issues de la rupture des bulles ayant un diamètre prédominant plus petit.

Dans les deux cas, il y a une dissipation supplémentaire (par rapport au cas d'un mélange gazeux seul) d'énergie, mais cette dissipation, plus importante, a un effet plus immédiat dans le second cas. Elle serait aussi la cause du découplage [spécifique des détonations à fronts respectifs dissociés (5)] de l'onde de compression et de l'onde de combustion; par contre, dans le premier cas, les phénomènes d'auto-entretien sont peu perturbés et le régime de détonation observé « normal ».

(*) Séance du 22 septembre 1975.

([1]) C. Brochet, C. Guerraud, N. Manson et M. Veyssiere, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 361.

([2]) L. Manson, *Contribution à l'étude de l'absorption du son par les mousses aqueuses. Application à l'atténuation du son émis par les jets gazeux* (*Thèse de Doctorat ès-Sciences*, Paris, 11 avril 1974, n° CNRS AO 9615).

([3]) N. O. Clark, *Trans. Faraday Soc.*, 1948, p. 13.

([4]) J.-P. Saint-Cloud, C. Guerraud, M. Moreau et N. Manson, *Expériences sur la propagation des détonations dans un milieu biphasique* [*Astronautica Acta* (à paraître)].

([5]) J.-P. Saint-Cloud, C. Guerraud, C. Brochet et N. Manson, *Astronautica Acta*, 17, 1972, p. 487-498.

Laboratoire d'Énergétique et de Détonique,
L.A. 193 *du C.N.R.S.,*
École Nationale Supérieure de Mécanique
et d'Aérotechnique,
rue Guillaume-VII,
86034 *Poitiers.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination du signe du facteur g de la molécule d'acide formique*. Note (*) de MM. **Mohamed Annabi, Daniel Gillet** et **Cheickna Touré**, transmise par M. Louis Néel.

On montre comment l'utilisation d'un champ d'irradiation dont l'orientation varie dans l'espace permet de déterminer expérimentalement le signe du facteur g de l'acide formique.

Les expériences sont réalisées sur un spectromètre à jet moléculaire déjà décrit [1]. Le jet d'acide formique est obtenu à partir d'un produit du commerce à l'état liquide. Une bobine très allongée produit un champ magnétique continu H_0 parallèle à l'axe du jet.

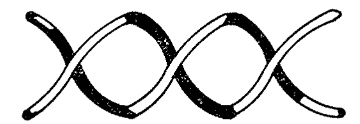


Fig. 1. — Hélice double servant à induire les transitions Zeeman.

Si le champ d'irradiation est linéaire et perpendiculaire à H_0 on observe des transitions $\Delta M = \pm 1$.

Il est possible de n'induire que l'une ou l'autre des transitions $\Delta M = +1$ ou $\Delta M = -1$. Pour cela, il faut utiliser une onde polarisée circulairement.

Le champ tournant peut être réalisé en déphasant convenablement quatre tensions appliquées à quatre plateaux de condensateurs disposés suivant les faces d'un parallélépipède.

Dans ce cas, il faut pour chaque fréquence un déphaseur parfaitement équilibré. Mais on peut déterminer le signe de g en changeant l'orientation du champ électrique radiofréquence dans l'espace. On utilise une zone d'irradiation formée par une hélice double dont un brin est à la masse et l'autre à la radiofréquence [2]. Le pas est de $l = 2$ cm. Ce champ peut en chaque point être décomposé en deux circulaires σ tournant dans des sens opposés (*fig.* 1).

Les transitions

$$|s, M\rangle \rightarrow |i, M-1\rangle$$

sont induites par la composante circulaire de σ tournant dans le sens direct.

Elles se produisent à la fréquence :

$$\nu_+ = \nu_K - g_s \frac{\beta_I}{h} M + g_i \frac{\beta_I}{h} (M-1),$$

ν_K étant la fréquence de la transition de dédoublement K.

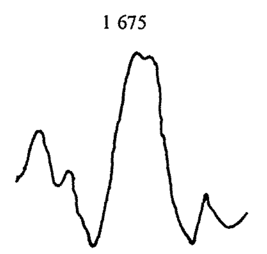
Les transitions

$$|s, M-1\rangle \rightarrow |i, M\rangle$$

sont induites par la composante circulaire tournant dans le sens rétrograde.



H est dans le sens du jet
H = 200 Oe



H est en sens inverse du jet



H = O
Effet Zeeman de la transition 8_4 en champ tournant.

Fig. 2

Elles se produisent à la fréquence :

$$\nu_- = \nu_K - g_s \frac{\beta_I}{h}(M-1) + g_i \frac{\beta_I}{h} M.$$

Au cours de son trajet, le jet moléculaire voit un champ dont l'orientation tourne uniformément dans le sens rétrograde. Cela revient à dire que σ_+ est ralenti, σ_- est accéléré, les fréquences angulaires devenant $\nu-\alpha$ et $\nu+\alpha$; $\alpha = v/l$, v étant la vitesse des molécules

$\alpha \simeq 20$ kHz. Autrement dit, la résonance ν_+ se produira à une fréquence affichée au générateur supérieure à la valeur donnée plus haut, ν_- se produira à une fréquence affichée inférieure à la valeur donnée plus haut.

Supposons g négatif :

Alors $\nu_+ > \nu_K$ et $\nu_- < \nu_K$.

Pour $g < 0$, l'écart des deux raies sera plus grand que celui observé en champ homogène. Si on inverse le sens du champ, l'écart des raies sera plus petit.

Pour $g > 0$, les conclusions sont inversées.

L'utilisation d'un champ magnétique tournant permet donc de déterminer le signe du facteur de Landé.

Les courbes enregistrées correspondent à la raie $J_K = 8_4$. On voit sur les spectres que le rapport signal sur bruit n'est pas très bon. Cela est dû à ce que la fonction de partition est assez importante et que les populations des différents doublets K sont faibles.

Le champ magnétique étant dans le sens du jet, on observe un écartement des raies de transitions par rapport à la raie centrale.

Alors que ces raies sont rapprochées au point de n'être pas résolues lorsque le champ magnétique est en sens inverse du jet. On en tire la conclusion que $g < 0$. Ce signe est en accord avec les prévisions théoriques.

On trouve aussi $|g| = 0{,}101$, valeur en accord avec des déterminations antérieures faites aux hyperfréquences (Kukolich-Flygare ([3]).

La méthode proposée est d'autant plus utile que g est petit car alors les considérations théoriques qui sont basées sur les contributions relatives électroniques et nucléaires sont de plus en plus hasardeuses.

(*) Séance du 29 septembre 1975.

([1]) D. Gillet, *Thèse*, Besançon, 1970.

([2]) M. Annabi et D. Gillet, *Rev. Phys. Appl.*, 8, 1973, p. 1; D. Gillet et S. Luneau, *Ann. Sc. U. Besançon, Physique*, 3[e] série, fasc. 19, 1971.

([3]) S. G. Kukolich et W. H. Flygare, *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 2433.

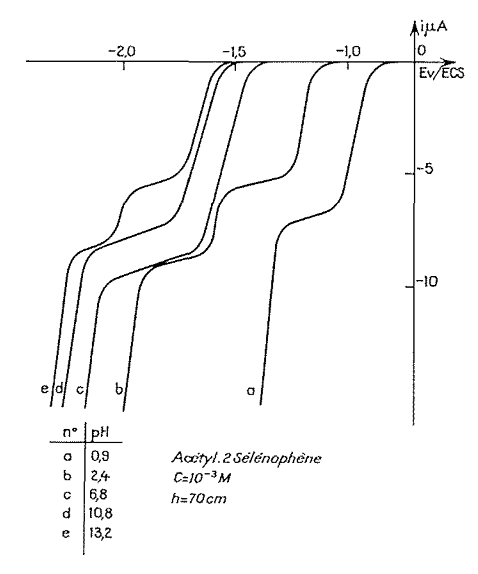
M. A. :
École normale supérieure
de l'Enseignement technique,
1, *rue Cuvier,*
Tunis;

D. G. et C. T. :
Laboratoire de Spectroscopie hertzienne
et d'Électronique,
Faculté des Sciences,
25000 *Besançon.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Réduction électrochimique sur électrode de mercure de l'acétyl-2 sélénophène en milieu hydroéthanolique.* Note (*) de MM. **Didier Guerout** et **Claude Caullet**, présentée par M. Gaston Charlot.

L'étude polarographique de l'acétyl-2 sélénophène et les réductions préparatives sur mercure ont permis d'identifier le pinacol correspondant malgré la fragilité du sélénophène.

INTRODUCTION. — Les réductions électrochimiques des dérivés carbonylés aromatiques en milieu partiellement aqueux conduisent généralement à l'obtention d'un pinacol [(1), (2), (3)].



Courbes $i = f(E)$ pour différents pH.

La réduction a été conduite sur électrode de mercure en milieu eau-éthanol à 20 % en volume en présence de perchlorate de sodium 3 M.

ÉTUDE POLAROGRAPHIQUE (voir *fig.*). — L'évolution des courbes intensité-potentiel en milieu tamponné nous amène à distinguer quatre domaines de pH.

En milieu très acide (pH < 2), les courbes $i = f(E)$ ne montrent qu'une seule vague dont le potentiel de demi-vague varie cathodiquement avec le pH à raison de 58 mV/upH. Dans ce domaine de pH, les vagues observées ont une hauteur anormalement élevée : leur hauteur est sensiblement égale à la somme des hauteurs des vagues rencontrées dans un domaine de pH moins acide.

La réduction à potentiel contrôlé sur le palier de ces vagues conduit à un nombre de faraday/mole consommé compris entre 1 et 2. La réduction s'accompagne de réactions parasites de dégradation : il est possible d'isoler du sélénium en fin de réduction.

En milieu acide ($2 < pH < 5$), les courbes $i = f(E)$ montrent deux vagues. La hauteur de la seconde vague est inférieure à la hauteur de la première. Les potentiels de demi-vague varient cathodiquement avec le pH à raison de 58 mV/upH pour la première vague et de 32 mV/upH pour la seconde vague. La première des deux vagues observées est monoélectronique. Pendant la réduction sur le palier de la première vague, la seconde vague subsiste avec une hauteur égale à sa hauteur initiale.

Dans les mêmes conditions de concentration en substance électroactive (10^{-3} M), la réduction à potentiel contrôlé sur le palier de la seconde vague conduit à une consommation d'un nombre de faraday/mole compris entre 1 et 2. La première vague disparaît, la deuxième vague diminue et sa hauteur se stabilise aux trois-quarts de sa hauteur initiale. Pour une diminution de la concentration en substance oxydée (10^{-4} M), la réduction à potentiel contrôlé sur le palier de la première ou de la seconde vague conduit à la disparition simultanée des deux vagues. La première des deux vagues est monoélectrique tandis que la réduction sur la seconde se fait avec consommation d'un nombre de faraday/mole compris entre 1 et 2 pour des valeurs de $pH < 4$ et supérieur à 2 pour des valeurs de $pH > 4$. Dans ces conditions, la réduction s'effectue sans réaction de dégradation du produit de réduction au niveau de la première vague et avec réactions de dégradation au niveau de la seconde vague.

En milieu neutre et alcalin ($6 < pH < 10$), les courbes $i = f(E)$ ne montrent qu'une seule vague dont la hauteur est sensiblement égale à la somme des hauteurs des deux vagues du domaine de pH précédent. La réduction à potentiel contrôlé sur le palier de cette vague s'effectue avec une consommation d'un nombre de faraday/mole compris entre 1 et 2.

En milieu alcalin ($pH > 10$), les courbes $i = f(E)$ montrent deux vagues. Leur potentiel de demi-vague est constant avec le pH. La hauteur de la première des deux vagues décroît pour atteindre vers $pH = 12$ la hauteur de la première vague rencontrée en milieu acide, la deuxième vague est située à 150 mV du mur de décharge de l'électrolyte support. La réduction à potentiel contrôlé sur le palier de la première vague s'effectue avec une consommation d'un nombre de faraday/mole compris entre 1 et 2, ce nombre tendant vers 1 lorsque le pH devient plus alcalin. Comme en milieu neutre et alcalin, la solution noircit dès le début de la réduction. La dégradation est de 30 % en milieu neutre et de 70 % en milieu alcalin. Une modification des conditions opératoires (concentration en substance électroactive, concentration en alcool éthylique) ne modifie pas de manière sensible le taux de dégradation.

Les critères d'Ilkovic (température, pression de mercure) sont vérifiés en milieu acide sur la première vague et sur les vagues observées en milieu neutre et alcalin. Les courbes de transformées logarithmiques des courbes $i = f(E)$ ainsi que les résultats de voltampérométrie cyclique sont caractéristiques d'un système lent et globalement irréversible. La variation du potentiel de pic cathodique en fonction de la vitesse de balayage est de 23 mV/décade de vitesse en milieu acide sur la première vague et de 32 mV/décade de vitesse sur la seconde vague. Cette variation se fait dans le sens cathodique avec la vitesse de balayage et dans le sens anodique avec la concentration en substance électroactive.

Réductions préparatives. — Les réductions préparatives ont été conduites en milieu acide, à des concentrations en substance électroactive de l'ordre de 10^{-4} M de façon à limiter les réactions parasites de dégradation. Quel que soit le pH de la solution et le potentiel, la réduction donne une huile dont le spectre infrarouge montre la présence de

vibrations ν (OH) à 3 390 cm^{-1}, ν (CH) aromatiques à 2 960 cm^{-1} et aliphatiques à 2 860 cm^{-1}. Le spectre de résonance magnétique nucléaire de cette huile présente trois massifs centrés autour de $7{,}5.10^{-6}$; $2{,}2.10^{-6}$ (protons échangeables à l'eau lourde) et $1{,}3.10^{-6}$; la courbe d'intégration est suivant la séquence 3-1-3.

Le produit principal de la réduction est le di-(séléniényl-2)-2.3 butane-diol-2.3 (I) :

CH3 CH3 | | C——C (Se-cycle) (I) OH OH

Interprétation des résultats. — Le mécanisme de la réduction électrochimique de l'acétyl-2 sélénophène dépend de sa concentration dans le milieu. A concentration peu élevée (10^{-4} M) le comportement en milieu acide est celui des aldéhydes et cétones aromatiques. La réduction se fait en deux étapes : au niveau de la première vague, réduction monoélectrique du carbonyle protoné :

$$\text{(Se)}\!-\!C(=O)CH_3 + H^+ + e^- \longrightarrow \text{(Se)}\!-\!\dot{C}(OH)CH_3 \longrightarrow \text{Glycol (I)}$$

II

Au niveau de la seconde vague, évoluent deux réactions concurrentielles : d'une part la réduction monoélectronique du carbonyle suivant le schéma ci-dessus et d'autre part la réduction du radical (II) en radical anion (III).

$$\text{(Se)}\!-\!\dot{C}(OH)CH_3 + e^- \longrightarrow \text{(Se)}\!-\!\bar{C}^{\ominus}(OH)CH_3 \xrightarrow{H^+} \text{Alcool secondaire}$$

(II)

L'alcool secondaire ne subirait pas de réactions parasites de dégradation dans le milieu.

Pour des concentrations plus élevées en substance oxydée (10^{-3} M) les étapes de la réduction seraient compliquées par une autre réduction électrochimique pouvant se développer à partir du produit de départ (mais pas au niveau du groupe carbonyle) ou à partir du produit de réduction (I). Ces réductions conduisent à l'obtention de produits de dégradation qui accompagnent le glycol (I).

(*) Séance du 21 juillet 1975.

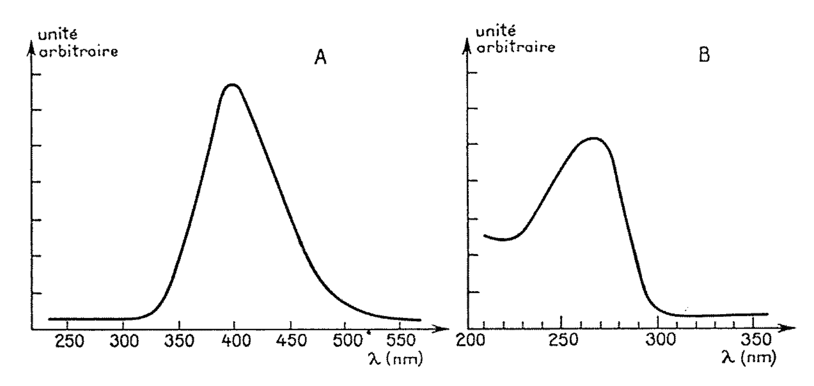
(1) E. Laviron, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 30, 1965, p. 4219-4235.
(2) P. Zumann, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 33, 1968, p. 2548-2559.
(3) S. Mairanovskii, *Bull. Acad. Sci. U. R. S. S.*; Din. *Chem. Ser.*, 12, 1961, p. 2003-2017.

Laboratoire de Chimie analytique de l'I. N. S. C. I. R., Groupe de Chimie analytique de l'I. S. H. N.,
B. P. n° 8,
76130 *Mont-Saint-Aignan.*

RADIOCHIMIE. — *Découverte d'un nouveau scintillateur : le tétrabromure de thorium.* Note (*) de MM. **Roger Carlier** et **Michel Genet**, présentée par M. Francis Perrin.

Le tétrabromure de thorium sous forme pulvérulente ou monocristalline est fluorescent aux rayons ultraviolets ($\lambda < 300$ nm) et radioluminescent aux rayons γ et corpusculaires : α, β^-. Dans les deux cas, l'émission a lieu suivant une large bande unique centrée à 405 nm. L'utilisation des propriétés de luminescence de $ThBr_4$ dans le domaine de la détection des rayonnements électromagnétiques et des particules chargées, ou de la conversion d'énergie nucléaire peut être envisagée.

Dans cette Note, sont présentés certains résultats marquants de recherches poursuivies durant plusieurs années sur le tétrabromure de thorium. Les propriétés particulières de ce composé feront l'objet de descriptions plus détaillées dans des revues spécialisées.



A. Spectre de fluorescence avec excitation par ultraviolet ($\lambda < 300$ nm), rayonnement γ, particules β^-.
B. Spectre d'excitation de fluorescence pour une analyse à 405 nm.

L'irradiation dans un réacteur de $ThBr_4$ anhydre sous forme pulvérulente donne un matériel émettant une lumière bleu-violet dont l'intensité décroît suivant les périodes radioactives des différents nucléides synthétisés à partir du thorium ou des isotopes du brome lors de l'irradiation. De même, sous l'action d'une lampe émettant des rayons ultraviolets, $ThBr_4$ en poudre est très fluorescent.

Ces observations nous ont conduits à l'étude systématique de la fluorescence et de la radioluminescence de $ThBr_4$ aussi bien sous forme pulvérulente que monocristalline.

1. SYNTHÈSE. — Nous avons mis au point un appareil permettant la synthèse par attaque directe du thorium métal par le brome à 900°C, et la récupération de 1,5 kg de $ThBr_4$. L'appareil est entièrement en silice, $ThBr_4$ cristallisé est récupéré sous forme pulvérulente et en morceaux. Pour obtenir à partir de ces derniers une forme monocristalline, nous avons adapté la méthode de Bridgman. Les monocristaux obtenus peuvent avoir un volume de l'ordre du centimètre cube : un examen rapide montre qu'ils sont uniaxes et biréfringents. La fabrication d'un monocristal de $ThBr_4$ de cette taille est à notre connaissance originale.

Quel que soit son état de division, $ThBr_4$ est très hygroscopique. On doit le conserver et le manipuler dans une atmosphère contenant, en volume, moins de 10.10^{-6} d'eau.

2. FLUORESCENCE ULTRAVIOLETTE ET RADIOLUMINESCENCE. — La fluorescence ultraviolette de $ThBr_4$ est obtenue pour des $\lambda_{excitation} < 300$ nm (le rendement quantique est maximal pour $\lambda_{excitation} = 270$ nm). Dans ces conditions, l'émission se fait suivant une large bande centrée à 405 nm. Cette bande reste inchangée entre la température ambiante et celle de l'azote liquide. Les spectres de fluorescence et d'excitation de fluorescence sont représentés sur la figure.

L'analyse par spectrométrie de masse à étincelle du produit n'a pas permis de déterminer avec certitude si la luminescence de ce cristal pouvait être imputée à la présence d'une impureté luminogène ou si elle était d'origine intrinsèque. Il semble cependant, en considérant l'ensemble de nos résultats, que seule l'hypothèse d'une fluorescence intrinsèque puisse être retenue.

Lorsque l'excitation du cristal est produite par des rayons X ou γ ou des particules β^-, α, l'émission s'effectue toujours suivant une bande centrée à 405 nm.

La radiorésistance de $ThBr_4$ est telle que l'utilisation de sources radioactives intenses ne perturbe pas notablement le phénomène de radioluminescence.

3. SCINTILLATION (spectrométrie nucléaire). — Puisque $ThBr_4$ est radioluminescent et que le thorium est un élément radioactif ($T_{1/2} = 1,4.10^{10}$ ans), ce cristal présente donc la particularité d'être un auto-scintillateur, c'est-à-dire que le thorium et ses descendants jouent le rôle de sources radioactives à l'intérieur de $ThBr_4$ et qu'un cristal associé à un photomultiplicateur permet d'obtenir directement le spectre en énergie des particules émises par ces radionucléides (cela n'est vrai que pour les particules α). Nous avons enregistré ce spectre et montré que la résolution de ce détecteur était comparable à celle d'autres scintillateurs ioniques tel que INa (Tl).

$ThBr_4$ peut donc être utilisé comme détecteur classique mais à cause du bruit de fond à basse énergie, du aux activités des éléments de la famille du thorium, ce détecteur ne devient intéressant que si le domaine d'énergie et la nature des rayonnements détectés permettent une analyse correcte.

Ainsi, il est possible d'analyser en énergie et en intensité des rayons γ ($E \geqq 3$ MeV) et des particules α ($E \geqq 10$ MeV).

Etant donné le numéro atomique élevé du thorium, $ThBr_4$ est un scintillateur « lourd » dont l'efficacité aux rayons γ est supérieure à celle de INa (Tl).

4. CONCLUSION. — Les propriétés de luminescence de $ThBr_4$ permettent d'envisager plusieurs voies de recherches appliquées ou fondamentales. On pourrait l'utiliser en tant qu'étalon de fluorescence, dosimètre, convertisseur de fréquences ou d'énergie.

(*) Séance du 22 septembre 1975.

Division de Radiochimie,
Institut de Physique nucléaire,
Université de Paris XI,
Bât. 100,
91406 *Orsay*

et

Laboratoire Curie,
Institut du Radium,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75005 *Paris.*

CHIMIE QUANTIQUE. — *Écart à l'additivité par paires de l'intéraction de trois dipoles à symétrie* D_{3h} *par méthode variationnelle.* Note (*) de MM. **Edmond Weislinger** et **Latifou Olatoundji**, transmise par M. Jean Barriol.

Le calcul variationnel de l'énergie de dispersion de trois dipoles situés aux sommets d'un triangle équilatéral est effectué au moyen d'une fonction d'onde à quatre paramètres respectant la symétrie D_{3h}. Il conduit à formuler l'écart à la loi d'additivité par paires de façon que la première approximation pour dipoles à grande distance redonne l'expression d'Axilrod. Une application numérique dans le cas de trois atomes d'hélium donne la valeur de l'écart en fonction de leur distance.

L'énergie potentielle d'interaction coulombienne de trois dipôles de moments électriques $\vec{\mu}_i$ placés aux sommets respectifs A_i d'un triangle équilatéral de côté R a pour expression (les unités atomiques étant utilisées pour l'ensemble de cette Note):

(1)
$$V = \sum_{i<j=1}^{3} \left[\frac{\vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j}{R^3} - \frac{3}{R^5} (\vec{\mu}_i \cdot \overrightarrow{A_i A_j})(\vec{\mu}_j \cdot \overrightarrow{A_i A_j}) \right].$$

Par rapport à un référentiel barycentrique orthonormé, d'axe $G\,y$ passant par A_1 et d'axe $G\,z$ perpendiculaire au plan du triangle, $\vec{\mu}_j$ a pour composantes X_j, Y_j, Z_j, permettant d'écrire l'énergie potentielle (1) sous la forme

(2)
$$V = \frac{1}{R^3} \Big[X_1 X_2 - 8 X_2 X_3 + X_1 X_3 + 4 Y_2 Y_3 - 5 (Y_1 Y_2 - Y_1 Y_3) + \frac{9}{\sqrt{3}} (X_1 Y_3 + Y_1 X_3 - X_1 Y_2 - X_2 Y_1) + 4 (Z_1 Z_2 + Z_2 Z_3 + Z_3 Z_1) \Big].$$

Le groupe de symétrie D_{3h} du système étudié conduit au choix suivant de variables :

(3)
$$\begin{cases} \xi_1 = \frac{1}{2}[-2 Y_1 + Y_2 + Y_3 + \sqrt{3}(X_2 - X_3)], \\ \xi_2 = -\frac{1}{2}[4 Y_1 + Y_2 + Y_3 + \sqrt{3}(X_2 - X_3)], \\ \xi_3 = \frac{1}{2}[Y_2 - Y_3 + \sqrt{3}(X_2 + X_3)], \\ \eta_1 = \frac{1}{2}[-2 X_1 + X_2 + X_3 - \sqrt{3}(Y_2 - Y_3)], \\ \eta_2 = -\frac{1}{2}[4 X_1 + X_2 + X_3 - \sqrt{3}(Y_2 - Y_3)], \\ \eta_3 = \frac{1}{2}[X_2 - X_3 - \sqrt{3}(Y_2 + Y_3)], \end{cases}$$

$$\zeta_1 = Z_1 + Z_2 + Z_3; \qquad \zeta_2 = 2 Z_1 - Z_2 - Z_3; \qquad \zeta_3 = Z_2 - Z_3.$$

Ainsi l'énergie potentielle prend la forme symétrisée simple :

(4) $$V = (7\,v_\xi - 5\,v_\eta - 6\sqrt{3}\,v_{\xi\eta} + 4\,v_\zeta)/(48\,R^3),$$

avec les notations suivantes :

(5) $$\begin{cases} f_1 = X_2 X_3; \quad f_2 = X_1(X_2+X_3); \quad f_3 = Y_2 Y_3; \quad f_4 = Y_1(Y_2+Y_3), \\ f_5 = X_1(Y_2-Y_3); \quad f_6 = Y_1(X_3-X_2); \quad f_7 = X_2 Y_3 - X_3 Y_2, \end{cases}$$

(6) $$\begin{cases} v_{\xi\eta} = (\xi_2\eta_3 - \xi_3\eta_2) = \sqrt{3}(f_1+f_2+f_3+f_4)+f_5+f_6+f_7, \\ v_\xi = 4\,\xi_1^2 - \xi_2^2 - 3\,\xi_3^2 = 3\,[f_1 - 3f_3 - 2f_2 + 2\sqrt{3}f_5 + \sqrt{3}f_7], \\ v_\eta = 4\,\eta_1^2 - \eta_2^2 - 3\,\eta_3^2 = 3\,[f_3 - 3f_1 - 2f_4 + 2\sqrt{3}f_6 + \sqrt{3}f_7], \\ v_\zeta = 4\zeta_1^2 - \zeta_2^2 - 3\zeta_3^2 = 12\sum_{i<j=1}^{3} Z_i Z_j. \end{cases}$$

Le calcul quantique de l'énergie de dispersion $\Delta E = E - E_0$ s'effectue simplement en partant des équations de Schrödinger $H\,\psi = E\,\psi$ et $H^0\,\psi^0 = E^0\,\psi^0$, avec $H = H^0 + V$ écrites pour le système complet avec interaction dipolaire V (1) d'une part, et d'autre part dans l'état non perturbé par cette interaction V. Dans cet état fondamental la fonction d'onde ψ^0 est donc le produit de trois fonctions d'onde ψ_j^0 décrivant les systèmes $\mathcal{S}$ identiques, à symétrie sphérique, de centre A_j, comprenant ν électrons d'abscisse x_r par rapport à l'origine A_j. On pose

(7) $$X = \sum_{r=1}^{\nu} x_r, \qquad D_X = \sum_{r=1}^{\nu} \frac{\partial}{\partial x_r} \qquad \text{et} \qquad \overline{X^{2p}} = \langle\,\psi^0\,X^{2p}\,\psi^0\,\rangle.$$

Une grandeur surlignée désigne dans la suite, sa valeur moyenne par rapport à ψ^0. J. Barriol et J. Regnier [1] ont démontré les relations entre les opérateurs H, X, D_X d'un système $\mathcal{S}$, relations que nous avons généralisées pour un exposant impair p de X [[2], *voir* annexe I].

(8) $$H_{\mathcal{S}}\,X = X\,H_{\mathcal{S}} - D_X; \quad X\,D_X = D_X\,X - \nu \quad \text{donnant} \quad \overline{x^p\,D_X} = -\frac{p\,\nu}{2}\overline{X^{p-1}}.$$

La forme de la fonction d'onde ψ est choisie avec quatre paramètres variationnels ABCD :

(9) $$\psi = N(1+F)\,\psi^0 \qquad \text{avec} \quad F = AF_\xi + BF_\eta + CF_{\xi\eta} + DF_\zeta,$$

N est une constante de normation et la symétrie D_{3h} du système est respectée par les groupements suivants de composantes données en [6] :

(10) $$F_\xi = v_\xi/3; \qquad F_\eta = v_\eta/3; \qquad F_{\xi\eta} = v_{\xi\eta}; \qquad F_\zeta = v_\zeta/12.$$

La condition de normation de la fonction d'onde ψ (9) de l'énergie E s'écrivent :

(11) $$N^2(1 + 2\,\overline{F} + \overline{F^2}) = 1,$$

(12) $$E = \langle\,\psi\,H\,\psi\,\rangle = N^2\,[\overline{H^0} + \overline{H^0\,F} + \overline{F H^0\,F} + \overline{V} + \overline{2\,FV} + \overline{FVF}].$$

Le système des sept fonctions f_i définies en (5), ainsi que le système des quatre fonctions définies en (10) comprenant des groupements de variables symétrisées, les seules valeurs moyennes non nulles nécessaires pour effectuer le calcul des expressions (11) et (12) sont

$$\overline{F_\xi^2} = \overline{F_\eta^2} = 48\,\overline{X^2}^2 ; \quad \overline{F_{\xi\eta}^2} = 24\,\overline{X^2}^2 ; \quad \overline{F_\zeta^2} = 3\,\overline{X^2}^2 ;$$
$$\overline{F_\xi^3} = \overline{F_\eta^3} = 384\,\overline{X^2}^3 ; \quad \overline{F_\zeta^3} = 6\,\overline{X^2}^3 ; \quad \overline{F_\xi F_{\xi\eta}^2} = \overline{F_\eta F_{\xi\eta}^2} = -96\,\overline{X^2}^3 .$$

La condition de normation (11) et la valeur de l'énergie (12) s'écrivent donc à l'aide de (8) :

(13) $$N^2[1+3\,\overline{X^2}^2\,(16\,A^2+16\,B^2+8\,C^2+D^2)] = 1,$$

(14) $$E = E^0+3\,N^2\,\overline{X^2}\Big\{\nu(16\,A^2+16\,B^2+8\,C^2+D^2) + \frac{2\,\overline{X^2}}{R^3}[7\,A-5\,B-\sqrt{3}\,C+D + \overline{X^2}(28\,A^2-20\,B^2-2\,C^2+D^2)+4\sqrt{3}(AC+BC)]\Big\}$$

En minimisant la valeur de l'énergie donnée par (14) compte tenu de la condition de normation (13), on est amené à résoudre le système d'équations linéaires (15) :

(15) $$\begin{cases} 2(2\lambda+7)\,A+\sqrt{3}\,C = -7/(4\,\overline{X^2}), \\ 2(2\lambda-5)\,B+\sqrt{3}\,C = 5/(4\,\overline{X^2}) \\ \sqrt{3}\,A+\sqrt{3}\,B+(2\lambda-1)\,C = \sqrt{3}/(4\,\overline{X^2}), \\ (\lambda+2)\,D = -1/\overline{X^2}. \end{cases} \quad \text{avec} \quad \lambda = \nu\,R^3/\overline{X^2}^2 ,$$

L'énergie de dispersion $\Delta E = E-E^0$ tirée de (14), après y avoir reporté les valeurs de ABCD tirées de (15) s'exprime en fonction de λ, c'est-à-dire en fonction de la distance R des dipoles et de la nature des systèmes $\mathscr{S}$ caractérisés par ν et $\overline{X^2}$. En introduisant l'énergie additive ΔE_{ad} (16) égale au triple de l'énergie d'interaction ΔE_{ij} d'une paire de dipoles ([3]) on obtient l'écart relatif $\mathscr{E}$ à la loi d'additivité (17) dont la valeur multipliée par 100 peut s'exprimer en pour cent comme dans le tableau :

(16) $$\Delta E_{ad} = 3\,\Delta E_{ij} \quad \text{avec} \quad \Delta E_{ij} = -\frac{6\,\overline{X^2}^3}{\nu\,R^6} = -\frac{6\,\nu}{\lambda^2\,\overline{X^2}},$$

(17) $$\mathscr{E} = (\Delta E-\Delta E_{ad})/\Delta E_{ad}.$$

Pour les grandes distances, on ne conservera que le terme principal du développement limité de ΔE et de $\mathscr{E}$:

(18) $$\Delta E_{lim} = -\frac{18\,\nu}{\lambda^2\,\overline{X^2}}(1-11/8\,\lambda) = \Delta E_{ad}(1-11/8\,\lambda),$$

(19) $$\mathscr{E}_{lim} = -11/8\,\lambda = -\frac{11\,\overline{X^2}^2}{8\,\nu\,R^3}.$$

En remplaçant $\overline{X^2}^2$ par $\nu\alpha/4$, où α est la polarisabilité du système $\mathscr{S}$ ([3]) on retrouve le résultat que Axilrod ([4]) (p. 724) a obtenu par la méthode des perturbations au troisième ordre : $(11/32)(\alpha/R^3)$. En (17) ce résultat est le terme principal de l'écart $\mathscr{E}$ obtenu par nous au moyen de la méthode variationnelle, lors de son développement limité en $1/\lambda$. Nous avons montré ([2]) que la relation entre α et $\overline{X^2}$ est critiquable et ne constitue qu'une première approximation pour la polarisabilité, de sorte que pour les moyennes et courtes distances, seuls les résultats donnés par (17) sont dignes de confiance. Néanmoins, à courte distance, dans la mesure où la méthode variationnelle est encore applicable, la symétrie sphérique des systèmes $\mathscr{S}$ que suppose notre méthode devient contestable; il est cependant possible de tenir compte du confinement des nuages électroniques des systèmes $\mathscr{S}$ rapprochés, lors du calcul des valeurs moyennes $\overline{X^2}$, en modifiant semi-empiriquement la fonction d'onde ψ^0 par une fonction de R, de sorte que les systèmes $\mathscr{S}$ ne sont plus considérés comme des « sphères rigides ».

TABLEAU

Écart à la loi d'additivité $\mathscr{E}$ (R) (en U.A.)

R	ΔE	$\mathscr{E}$ (%)	ΔE_{lim}	$\mathscr{E}_{lim}$ (%)
2............	− 0,064 658 410	6,670	− 0,065 566 072	5,360
3............	− 0,005 977 559	1,720	− 0,005 985 580	1,588
4............	− 0,001 074 981	0,694	− 0,001 075 245	0,670
6............	− 0,000 094 843	0,200	− 0,000 094 845	0,198
8............	− 0,000 016 900	0,084	− 0,000 016 900	0,083
10............	− 0,000 004 432	0,042	− 0,000 004 432	0,042
12............	− 0,000 001 484	0,024	− 0,000 001 484	0,024
14............	− 0,000 000 589	0,015	− 0,000 000 589	0,015
15............	− 0,000 000 389	0,012	− 0,000 000 389	0,012

Le tableau résume le comportement des grandeurs ΔE, $\mathscr{E}$, ΔE_{lim} et $\mathscr{E}_{lim}$ en fonction de la distance des centres de trois atomes d'hélium ($\nu = 2$) dans le cas où la valeur de $\overline{X^2}$ prend la valeur constante 0,789 796 obtenue avec une fonction d'onde ψ^0 du type double dzeta de Clementi ([5]). A grande et moyenne distance les formules (17) et (19) donnent les mêmes écarts $\mathscr{E}$, mais à moyenne distance le calcul direct de ΔE est déjà différent de celui donné par (18). Margenau et Kestner ([6]) ont examiné en détail les problèmes des interactions intermoléculaires et récemment Murrell ([7]) en a discuté les résultats obtenus surtout par la méthode des perturbations. D'autres applications numériques pour divers systèmes $\mathscr{S}$ feront l'objet d'une prochaine publication.

(*) Séance du 22 septembre 1975.

([1]) J. BARRIOL et J. REGNIER, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 307.
([2]) E. WEISLINGER, *J. Chim. Phys.*, 55, 1958, p. 528.
([3]) J. BARRIOL, *Éléments de Mécanique quantique*, Masson, 1966.
([4]) B. M. AXILROD, *J. of Chem. Phys.*, 19, n° 6, 1951, p. 719.
([5]) E. CLEMENTI, *Tables of Atomic Functions, IBM Co. J. of Res. and Dev.*, 9, 1965, p. 2.
([6]) H. MARGENAU et N. R. KESTNER, *Theory of Intermolecular Forces*, Pergamon Press, 1971.
([7]) J. N. MURRELL, *Orbital Theories of Molecules and Solids*, N. H. March Ed. Clarendon Press, Oxford, 1974, p. 311-343.

Laboratoire de Physique quantique,
Université de Nancy I,
54037 *Nancy Cedex.*

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Dosages électrochimiques d'un humate de sodium dans l'éthylèneglycol.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Hubler** et **Jean-Michel Bloch**, présentée par M. Gaston Charlot.

La capacité d'échange d'un acide humique peut être déterminée par potentiométrie et conductimétrie dans l'éthylèneglycol. L'humate obtenu par action d'un excès de soude sur l'acide humique est dosé par $HClO_4$, sans qu'il soit utile d'éliminer la soude en excès.

BUT DE LA MÉTHODE. — Dans une précédente Note ([1]) nous avons montré comment, par mesure de la capacité d'échange ionique et du coefficient de dissociation, il était possible d'attribuer une formule brute à un humate de sodium (NaHm) formé de particules

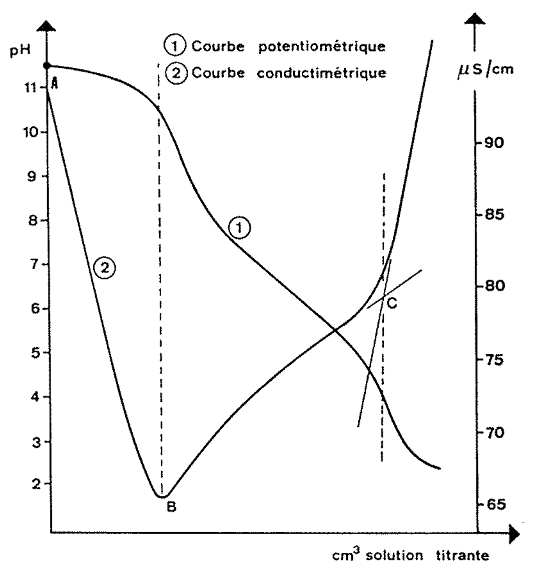


Fig. 1

de taille inférieure à 25 nm. Depuis lors, nous nous sommes attachés à mettre au point une méthode de dosage direct de NaHm. De nombreux dosages conductimétriques et potentiométriques [([2]) à ([6])] ont déjà été décrits, mais, faute de trouver un solvant adéquat, les courbes obtenues sont souvent ininterprétables. Nos dosages ont été effectués dans l'éthylèneglycol, qui dissout très bien NaHm et dans lequel l'acide humique ne précipite pas, même en milieu très acide.

INTÉRET DE LA MÉTHODE. — L'intérêt d'un dosage électrochimique de l'acide humique est évident pour deux raisons : il est plus rapide que les méthodes chimiques basées sur l'emploi d'un excès de baryte ou d'acétate de calcium [([3]), ([4])]. D'autre part il peut permettre la détermination de la capacité de fixation cationique, sans élimination préalable de l'excès de réactif ayant servi à préparer NaHm. En effet, la préparation de ce dernier

nécessite, pour que la réaction soit complète, le traitement de l'acide humique (HHm) par un excès de soude, le problème étant ensuite de séparer l'humate formé de la soude en excès. Initialement, nous avons préparé NaHm par action de la soude sur H-Hm en milieu méthanolique; l'humate formé étant insoluble dans l'alcool, il est aisé de le séparer de l'excès de soude. Mais, par suite de l'hétérogénéité du milieu, la réaction est incomplète et très lente. Dans un deuxième temps, l'humate, préparé en milieu aqueux, est ensuite

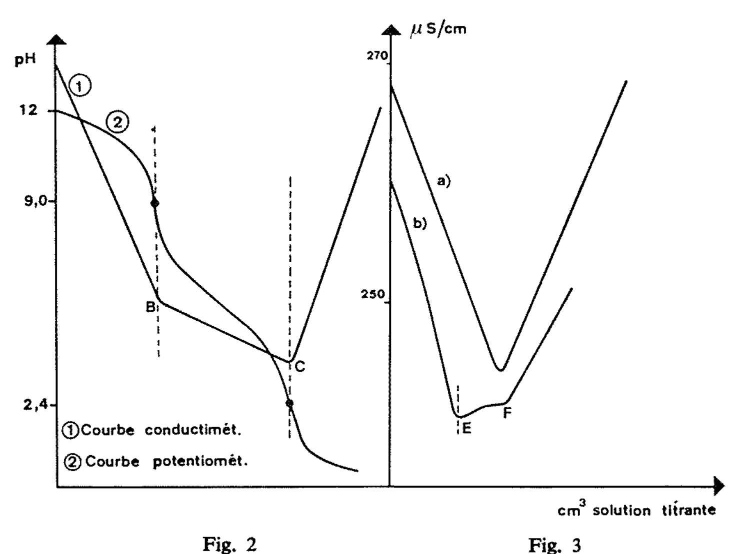


Fig. 2 Fig. 3

précipité par addition d'alcool. Mais la précipitation est incomplète et le produit obtenu doit être lavé de nombreuses fois à l'alcool, ce qui, d'après nos mesures de capacité d'échange, a pour effet d'éliminer une partie du sodium fixé.

La méthode de dosage que nous proposons permet également de préparer facilement un humate pur : lorsque le pH de la solution de NaHm est déterminé exactement après neutralisation de la soude en excès, il est possible d'éliminer cette dernière sur l'ensemble de la préparation par emploi d'une résine cationique.

Réactifs, appareillage et technique. — Le solvant employé est l'éthylèneglycol « Merck », le réactif titrant est une solution de $HClO_4$ environ 0,2 N dans l'éthylèneglycol. Nous employons une électrode au calomel et une électrode de verre conservée dans l'éthylèneglycol. La solution titrante est versée en continu à l'aide d'une pompe péristaltique (débit voisin de 0,5 ml/mn).

Courbes obtenues (*fig.* 1). — Le segment AB de la courbe conductimétrique correspond au dosage de la soude en excès, le segment BC au dosage de NaHm. Il faut noter un certain décalage entre les points d'inflexion de la courbe potentiométrique et les points anguleux de la courbe conductimétrique. Ce décalage, qui n'a pu être expliqué, s'atténue par addition d'un électrolyte indifférent tel que $NaClO_4$ (*fig.* 2). On note dans ce cas un changement de pente de la partie BC ainsi qu'une meilleure précision dans la détermination des points anguleux.

REMARQUES. — Des essais témoins effectués sur K_2CO_3 en présence d'un excès de soude, donnent des valeurs qui diffèrent de moins de 2 % de la valeur théorique. Si la méthode est relativement précise et ne présente pas de difficultés majeures, il y a cependant une précaution à prendre : pour faciliter la dissolution de NaHm dans l'éthylèneglycol, il est nécessaire de chauffer la solution. Or nous avons remarqué que la capacité d'échange, déterminée par conductimétrie et potentiométrie, augmentait avec le temps de chauffage. Nous avons alors effectué des essais témoins sur des solutions de glycolate de sodium (*fig.* 3). La courbe (*a*) représente le dosage conductimétrique d'une solution fraîchement préparée et la courbe (*b*) celui d'une solution traitée à 100°C pendant 2 ou 3 h. Il apparaît une partie rectiligne EF que nous supposons être due au dosage d'un composé formé par oxydation de la solution de glycolate, car ce phénomène ne se produit pas si la solution est maintenue en atmosphère exempte d'oxygène. Cette partie rectiligne EF s'ajoute à la partie rectiligne BC (*fig.* 1) lors du dosage de l'humate et la capacité d'échange ionique trouvée est alors systématiquement erronée par excès, l'erreur pouvant être supérieure à 20 %. On doit donc opérer en atmosphère inerte lors de la préparation des solutions de NaHm dans l'éthylèneglycol.

RÉSULTATS NUMÉRIQUES. — La capacité d'échange ionique d'un humate de sodium formé de particules de taille inférieure à 25 nm, déterminée à partir des courbes potentiométrique et conductimétrique, est en moyenne de 525 ± 15 milliéq./100 g d'humate, cette moyenne portant sur une centaine de mesures. Pour les particules de taille supérieure à 100 nm, la moyenne est de 220 ± 20 milliéq./100 g d'humate; cette valeur est légèrement supérieure à celle indiquée dans notre Note précédente (160) ([1]), ce qui peut s'expliquer par la difficulté de préparer un tel humate exempt de particules plus fines.

CONCLUSION. — Cette méthode confirme les résultats trouvés précédemment, elle a de plus l'avantage d'être à la fois simple et rapide. Nous tentons actuellement de mettre en évidence les différentes fonctions acides de notre produit, par dosages en milieu non aqueux, après méthylation sélective des acides humiques.

(*) Séance du 22 septembre 1975.

([1]) J.-C. HUBLER et J.-M. BLOCH, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 514.
([2]) O. K. BORGGAARD, *J. Soil. Sc.*, 25, 1974, p. 189.
([3]) M. SCHNITZER et S. U. KHAN, *Humic Substances in the Environment*, M. Dekker, New York, 1972, p. 37 et 94.
([4]) G. T. FELBECK Jr., in A. D. MACLAREN et J. SKUJINS, *Soil Biochemistry*, 2, M. Dekker, New York, 1971, p. 49.
([5]) K. B. ROY, S. K. BANERJEE et S. K. MUKHERJEE, *J. Indian Chem. Soc.*, 50, 1973, p. 401.
([6]) A. M. POSNER, *Trans. 8th Intern. Congr. Soil Sci.*, 2, 1964, p. 161.

Laboratoire de Chimie minérale et analytique,
Faculté des Sciences,
Ile du Saulcy,
57000 *Metz.*

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Dosage des ions manganèse, cobalt, nickel et cuivre dans les eaux interstitielles des sédiments océaniques.* Note (*) de MM. **Marc Evrard, Gil Michard** et **Daniel Renard**, présentée par M. Gaston Charlot.

On décrit une méthode analytique permettant de mesurer les concentrations des ions Mn^{++}, Co^{++}, Ni^{++} et Cu^{++} dans les eaux interstitielles des sédiments océaniques. On peut ainsi doser 10^{-8} à 10^{-9} M/l de ces éléments en utilisant 50 ml d'eau.

Les éléments cobalt, nickel et cuivre sont souvent présents à des teneurs intéressantes dans les nodules de manganèse des fonds océaniques. Mais ces teneurs sont très variables d'un nodule à l'autre, et les causes de ces variations ne sont pas encore bien connues. Comme il est possible qu'une partie importante de ces éléments provienne des eaux interstitielles des sédiments sous-jacents, il est intéressant de disposer d'une technique analytique permettant de doser de très faibles teneurs sur des échantillons de volume réduit.

Principe de la méthode. — Les éléments à doser sont séparés des cations majeurs de l'eau de mer à l'aide d'une résine chélatante; après élution et concentration, les éléments sont dosés par spectrophotométrie d'absorption atomique sans flamme.

En 1968, Riley et Taylor ([1]) proposaient l'utilisation d'une résine chélatante « Chelex 100 » pour séparer les éléments-trace aisément retenus par cette résine des éléments alcalins et alcalino-terreux qui ne sont pas fixés, et donc pour isoler les éléments-trace de l'eau de mer. Leur méthode qui utilisait ensuite la spectrophotométrie d'absorption atomique conventionnelle nécessitait l'emploi de 1 à 10 l d'eau de mer.

Depuis 1972, les méthodes d'absorption atomique sans flamme, beaucoup plus sensibles et utilisant de très faibles volumes d'échantillon, ont été développées. On ne peut les employer directement pour les éléments trace de l'eau de mer, car on est gêné par les fumées émises par les éléments majeurs. En outre les techniques de séparation par solvants sont à déconseiller, car les solvants organiques sont d'une utilisation difficile dans les fours d'absorption atomique. Nous nous sommes inspirés de la méthode de séparation de Riley et Taylor et nous l'avons adaptée à l'absorption atomique sans flamme.

Mode opératoire. — 50 ml environ d'eau interstitielle sont amenés à pH 8,6 par addition d'ammoniaque diluée, en prenant soin de ne pas atteindre la précipitation de carbonate de calcium. La solution à pH 8,6 est introduite dans une colonne de 7 mm de diamètre contenant de la résine « Chelex 100 », 50-100 mesh sur 2 cm de hauteur. La solution effluente dont le pH est voisin de 3 est ramenée à pH 8,6 et on réalise un deuxième passage sur la résine. On recommence encore une fois l'opération. La résine est lavée avec quelques millilitres d'eau additionnée d'un peu d'ammoniaque. L'élution est réalisée par 4 ml d'acide chlorhydrique 2 N et 11 ml d'acide nitrique 2 N. La solution obtenue est concentrée doucement jusqu'à siccité. On reprend par 1 ml d'eau acidulée. La solution ainsi obtenue est introduite directement dans le four en graphite d'un appareil d'absorption atomique sans flamme. Les conditions opératoires sont les conditions standard mais il est indispensable d'employer un correcteur d'interactions non spécifiques. Une dilution est quelquefois nécessaire pour Cu et Mn.

La principale difficulté est d'éviter toute contamination au cours des opérations. Pour cela, toute la manipulation est effectuée dans une salle spéciale à air filtré. Les colonnes de résine ont été construites à l'aide d'éléments en matières plastiques (« TPX » et polyéthylène). Tous les béchers utilisés sont en polytétrafluoroéthylène. Les concentrations effectuées dans des récipients en polytétafluoroéthylène fermés par un filtre de même nature (« Millipore », diamètre des pores 5 µ) placés dans une enceinte balayée par un courant d'azote filtré et chauffé par des lampes à incandescence.

L'eau de rinçage, la solution d'ammoniaque diluée sont purifiées par passage sur une colonne de résine de « Chelex 100 ». Les acides, utilisés en petite quantité, sont de qualité suprapure (« Merck »).

RÉSULTATS. — On arrive ainsi à détecter 3 à 5.10^{-9} M/l de nickel, cuivre et manganèse et 10^{-9} M/l de cobalt. La sensibilité de la méthode serait encore meilleure pour le manganèse et le cuivre mais on est limité par la contamination : les essais à blanc donnent des valeurs de l'ordre de 10^{-9} M/l.

La reproductibilité est de ± 20 % aux faibles concentrations, mais peut être de ± 5 % dans les conditions les plus favorables. Dans les limites de la précision de la mesure, le rendement de la séparation chimique est de 100 %.

APPLICATION AUX SÉDIMENTS DE LA MISSION MARGAS. — Nous avons rapporté de la mission Margas, expédition organisée par le CNEXO et effectuée à bord du navire *Jean Charcot* dans le Nord du Golfe de Gascogne, quelques échantillons de sédiment. Les eaux interstitielles ont été extraites à bord en utilisant une presse revêtue intérieurement de chlorure de polyvinyle. Les eaux obtenues ont été filtrées aussitôt sur filtres « Millipore » 0,1 µ, acidifiées et stockées dans les flacons en polyéthylène. Le manganèse était présent en quantités trop importantes pour être dosé de cette façon : un dosage direct dans l'eau de mer diluée par de l'eau distillée (2) peut alors être utilisé.

Les autres éléments ont donné les résultats suivants :

	Ni^{++} (10^{-7} M)	Co^{++} (10^{-8} M)	Cu^{++} (10^{-6} M)
M/KS 01 (20-40)............	2,6	11	0,4
M/KS 01 (440-460)..........	1,4	4,1	0,3
M/KS 01 (580-600)..........	2,7	2,0	9,3
M/KS 03 (0-20).............	1,8	3,0	7,7
M/KS 11 (0-10).............	5,0	1,3	1,7
M/KS 11 (12-32)............	1,1	2,7	2,8
M/KS 11 (157-177)..........	1,8	3,7	10
M/KS 15 (30-50)............	0,7	2,1	2,6
M/KS 15 (150-170)..........	0,4	2,3	1,6
M/KS 15 (365-387)..........	0,7	2,7	0,9

(*) Séance du 22 septembre 1975.

(1) J.-P. RILEY et S. R. TAYLOR, *Anal. Chim. Acta*, 40, 1968, p. 479-485.

(2) G. MICHARD, D. GRIMAUD et D. LAVERGNE, *Comptes rendus*, 278, série D, 1974, p. 3157.

Laboratoire de Géochimie des Eaux,
Équipe du L. A. 196,
Université Paris VII,
75221 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réarrangement du squelette de la catharanthine.* Note (*)

de Mme **Nicole Langlois**, Mlle **Françoise Guéritte**, MM. **Ratremaniaina Zo Andriamialisoa**, **Yves Langlois**, **Pierre Potier**, Mlle **Angèle Chiaroni** et M. **Claude Riche**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Le N-oxyde de catharanthine **1** donne lieu, par un réarrangement sigmatropique [2, 3], à la formation du composé **2** dont la structure est établie par étude chimique et confirmée par analyse aux rayons X.

Le N_b-oxyde de catharanthine **1** se réarrange dès 40° pour donner quantitativement un composé **2** moins polaire, de même formule brute $C_{21}H_{24}N_2O_3$ [$M^{+\cdot}$ à *m/e* 352, 1 789; calc. 352, 1 787 (1); F 181-182°; $[\alpha]_D - 185°$ (c = 0,88, $CHCl_3$)]. Le spectre ultraviolet de ce composé montre que le chromophore indolique de **1** n'a pas été modifié. L'analyse comparée des spectres de RMN du ^1H de **1** et **2** et les expériences de découplages réalisées à 240 MHz (2) mettent en évidence dans **2** la présence des éléments structuraux **a** et **b** où C* représente un carbone tétrasubstitué (3).

Nb, CH, CH — CH, O—, CH₂, C*, C*, 3,19, 4,50, 2,60, 2,30 et 2.02

a

C*— CH = C, CH₂ — CH₃, 6,14, 1,19, 2,44 et 2,25

b

Ces données s'accordent avec l'hypothèse de structure **2** comprenant un cycle isoxazolidine. La RMN du ^{13}C vient à l'appui de cette hypothèse. Le seul carbone quaternaire observé à champ fort ($46{,}9 . 10^{-6}$), carbone tétrasubstitué de **b**, est attribué au C_{16}. L'examen du spectre de RMN du ^1H du dérivé **4**, obtenu par réarrangement du N_b-oxyde de l'acétate de catharanthinol (4) **3**, corrobore cette attribution : les protons du méthylène du groupe acétoxyméthyle forment un système AB simple, argument en faveur de la nature quaternaire de C_{16}.

1 R = $COOCH_3$ 2 R = $COOCH_3$ 5 $R_1 = R_2 = H$

3 R = CH_2OCOCH_3 4 R = CH_2OCOCH_3 6 $R_1 = R_2 = COCH_3$

La présence d'un cycle isoxazolidine dans le composé **2** est confirmée par son hydrogénolyse facile (5) en présence de charbon palladié qui conduit à l'amino alcool **5**,

transformé par acétylation classique en dérivé N, O-diacétylé **6** [F 199°; $[\alpha]_D$ −96°, (c = 0,7, $(CHCl_3)$; Infrarouge ν = 1 740 et 1 630 cm^{-1}; RMN : $N_b-COC\underline{H}_3$ = 2,13 et $C_{15}-OCOC\underline{H}_3$ = $1,76.10^{-6}$.

Le réarrangement **1** → **2** peut s'expliquer par un mécanisme ionique ou radicalaire par analogie avec les transpositions de Meisenheimer (6).

L'hypothèse d'un mécanisme radicalaire peut être raisonnablement écartée. Le N_b-oxyde de catharanthine **1** évolue en effet de la même façon en présence d'un inhibiteur de radicaux libres (7). De plus, un mécanisme radicalaire devrait conduire normalement à deux produits de cyclisation N_b-O-C_{15} et N_b-O-C_{21}. Il s'agit donc vraisemblablement d'un réarrangement sigmatropique [2, 3] (8) suivant le schéma indiqué, ce qui permet de préciser la configuration de **2**.

La structure de **2** a été confirmée par la diffraction des rayons X. Les cristaux appartiennent au systhème orthorhombique; groupe spatial $P\,2_1\,2_1\,2_1$. Les paramètres de la maille élémentaire sont : **a** = 11,111 Å, **b** = 12,461 Å et **c** = 13,578 Å. La structure a été résolue par les méthodes directes et affinée par la technique des moindres carrés. Le facteur d'accord final est de 0,057 pour 1 582 intensités observées.

La figure **c** représente une vue en perspective de la molécule. Dans le cristal, la chaîne éthyle C_{18}-C_{19} est désordonnée : l'atome terminal C_{18} occupant deux positions qui sont indiquées par des liaisons hachurées sur la figure.

C
N
O

c

L'oxydation chromique du composé **2** $(CrO_3$, DMF, $H^+)$ conduit à une indolénine [ultraviolet 224 (20 250) 268 (6 100)] pour laquelle est proposée la structure hexacyclique **7** [SM : $M^{+\cdot}$ à *m/e* 350, RMN^{1}H 5,95 : $C_{21}-H$; 4,53 ($J_{14,15}$ = 8) : $C_{15}-H$; 4,03 ($J_{3,14}$ = 7,5) : C_3-H]. En RMN du ^{13}C, les déplacements chimiques élevés des carbones 13 et 8 et les signaux des carbones 2 $(182,9.10^{-6})$, 3 et 7 sont en parfait accord avec la formule **7**. La formation de ce composé peut s'interpréter selon le schéma :

2 $\xrightarrow[DMF/H^{\oplus}]{CrO_3}$ [... COOCH$_3$] → **7** (COOCH$_3$)

Le facile réarrangement de **1** en **2** constitue une réaction parasite lors de la préparation du N_b-oxyde de catharanthine **1**, intermédiaire important dans l'hémisynthèse d'alcaloïdes

bis-indoliques du type de la vincaleucoblastine (9). C'est pourquoi il était important d'étudier les conditions de ce réarrangement qui peut être évité en effectuant la N-oxydation de la catharanthine à une température inférieure à 0°C.

(*) Séance du 22 septembre 1975.

(1) L'analyse du spectre de masse en haute résolution a été effectuée par Dr. P. Bladon (Université de Strathclyde, Glasgow).

(2) S. Kan, P. Gonord, C. Duret, J. Salset et C. Vibet, *Rev. Sc. Instr.*, 44, 1973, p. 1725.

(3) Les déplacements chimiques des protons de **a** et **b** sont exprimés en parties par million ($CDCl_3$: $\delta = 0$, TMS).

(4) Obtenu par réduction par $LiAlH_4$ de la catharanthine, M. Gorman, N. Neuss et N. J. Cone, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 93.

(5) P. M. Kendall, *Ph. D. Thesis*, 1974, State University of New York, Buffalo.

(6) I. Tabushi, J. Hamuro, R. Oda, *Nippon Kagaku Zasshi*, 90 (2), 1969, p. 197; *Chem. Abstr.*, 70, 1969, 86807y.

(7) Diterbutyl-2,6 phénol.

(8) Y. Yamamoto, J. Oda et Y. Inouye, *Chem. Comm.*, 1973, p. 849.

(9) P. Potier, N. Langlois, Y. Langlois et F. Guéritte, *J.C.S. Chem. Comm.*, 1975, p. 670.

C. N. R. S.,
Institut de Chimie
des Substances Naturelles,
91190 *Gif-sur-Yvette.*

COMPTES RENDUS

DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

TABLES DU TOME 281

SEPTEMBRE-OCTOBRE 1975

SÉRIE C. — SCIENCES CHIMIQUES

I. — PARTIE SCIENTIFIQUE

Chimie organique

Chimie biologique

II. — AUTEURS

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Système DARC : Hyperstructures formelles d'antériorité.*

Note (*) de MM. **Jacques-Émile Dubois, Daniel Laurent,** Mlle **Annick Panaye** et M. **Yves Sobel,** présentée par M. Georges Champetier.

Dans une hyperstructure formelle d'antériorité HS ($\mathscr{P}$, $\mathscr{A}$), la population $\mathscr{P}$ de structures est organisée par une relation d'antériorité $\mathscr{A}$ basée sur l'extension progressive d'un graphe chromatique par adjonctions successives. L'homomorphisme $\mathscr{H}m$, l'antériomorphisme $\mathscr{A}m$ et l'antériologie $\mathscr{A}l$ sont des relations d'antériorité de plus en plus fines. Elles sont particulièrement adaptées à la structuration et à l'énumération des populations formelles $\mathscr{P}_{\mathscr{A}}$ (Y) constituées des structures antérieures à une cible Y. Quelques exemples d'énumération sont cités.

Nous avons proposé (1) le concept d'hyperstructure formelle HS ($\mathscr{P}$, $\mathscr{F}$) pour organiser une population quelconque $\mathscr{P}$ de structures (2) à l'aide d'une relation formelle $\mathscr{F}$. Dans cette Note nous présentons un certain type de relations formelles $\mathscr{A}$ ainsi que leurs propriétés et nous envisageons leur impact sur une classe liée de populations formelles.

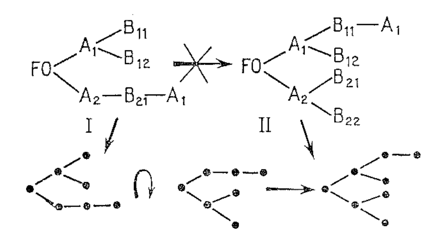


Fig. 1. — Graphe chromatique ordonné et problème de l'homomorphisme.

I) est homomorphe à (II) car son graphe chromatique non-ordonné est superposable à une partie de celui de (II). (I) n'est pas antériomorphe à (II) car son graphe chromatique ordonné n'est pas superposable à une partie de (II).

DÉFINITION — Une population de structures est une *population formelle* $\mathscr{P}_F$ s'il existe une loi générale qui permette de décider par la seule considération du graphe chromatique d'une structure quelconque si elle appartient ou non à $\mathscr{P}_F$.

1. RELATIONS D'ANTÉRIORITÉ. — Nous proposons de prendre en compte l'*extension progressive* d'un graphe chromatique par adjonctions élémentaires ([1]) successives à l'aide d'un type de relations formelles : les relations d'*antériorité* $\mathscr{A}$. Les trois relations fondamentales d'antériorité présentées ci-dessous correspondent à trois niveaux d'ordre de plus en plus *fort* introduit sur les graphes chromatiques (préordre, ordre partiel, ordre total ([3]). Elles sont donc de plus en plus *fines* :

DÉFINITION — 1° Une structure Y est *homomorphe* à une structure Z (Y $\mathscr{H}\,m$ Z) si le *graphe chromatique* G_χ (Z) de Z dérive de celui de Y *par adjonctions élémentaires* ([1]) successives (*fig.* 1).

2° Une structure Y est *antériomorphe* à une structure Z (Y $\mathscr{A}\,m$ Z) si le *graphe chromatique ordonné* G_{χ_0} (Z) dérive de celui de Y par *adjonctions* successives de *sites ordonnés* (*fig.* 2).

3° Une structure Y est *antériologue* à une structure Z (Y $\mathscr{A}\,l$ Z) si le *graphe chromatique ordonné* G_{χ_0} (Z) de Z dérive de celui de Y par *adjonctions* successives de *sites ordonnés respectant l'ordre de génération* de G_{χ_0} (Z) (*fig.* 2).

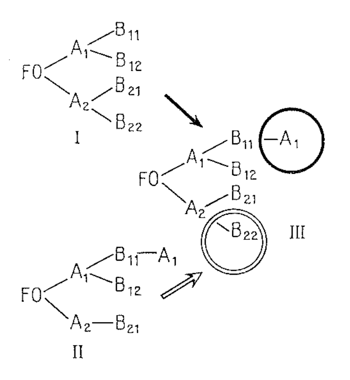


Fig. 2. — Antériologie et antériomorphisme.

(I) et (II) sont antériomorphes à (III) car celui-ci en dérive par adjonction d'un site ordonné, respectivement A_1 et B_{22}. (I) est aussi antériologue à (III) puisque tous ses sites sont générés avant A_1. (II) n'est pas antériologue à (III) car B_{22} est généré avant le dernier site A_1 de (II).

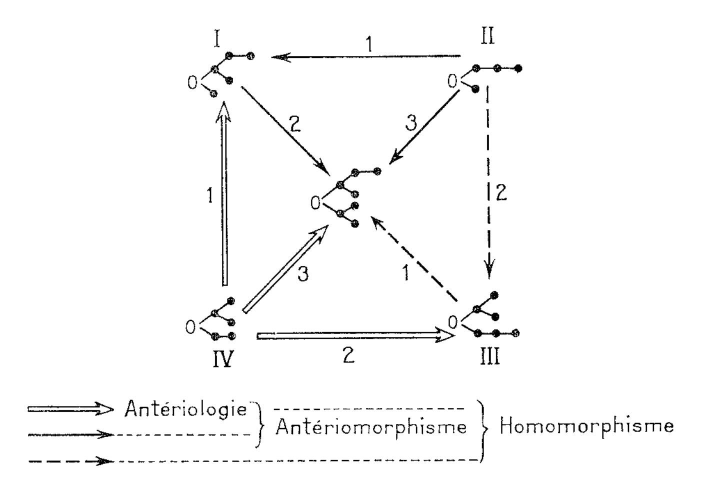


Fig. 3. — Hyperstructure d'antériorité HS ($\mathscr{P}$, $\mathscr{A}$) d'une population $\mathscr{P}$ quelconque.

Les nombres portés par les flèches indiquent la distance d'antériorité entre deux composés, c'est-à-dire le nombre d'adjonctions nécessaires (II) est antériomorphe adjacent à (I) car leur distance est 1. Il existe, par exemple, une lacune entre (I) et (V).

Dans la suite le mot d'antériorité désigne l'une quelconque des trois relations d'homomorphisme, d'antériomorphisme ou d'antériologie et $\mathscr{A}$ est le *sigle générique* pour $\mathscr{H}\,m$, $\mathscr{A}\,m$ ou $\mathscr{A}\,l$.

2. Propriétés des relations et des hyperstructures d'antériorité. — La nature de chacune des relations d'antériorité est précisée par l'indication du *nombre* et de la *nature* des *éléments topochromatiques* ([1]) adjoints (*fig.* 3). Les relations d'antériorité *adjacente a*

qui relient des structures antérieures en position de voisinage immédiat sont les plus efficaces lorsqu'on peut en disposer. Leur efficacité conduit à les rechercher en toutes circonstances.

DÉFINITION. — Y est *antérieure adjacente* à Z (Y *hm* Z, Y *am* Z ou Y *al* Z) si Y $\mathscr{A}$ Z et si Z dérive de Y par une *seule adjonction élémentaire.*

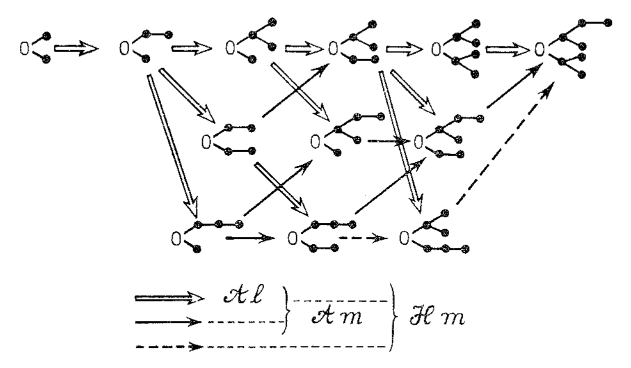
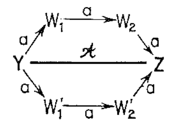


Fig. 4. — Hyperstructure d'antériorité HS ($\mathscr{P}_{\mathscr{A}}$, (Y), $\mathscr{A}$) de la population formelle $\mathscr{P}_{\mathscr{A}}$ (Y) des antérieurs d'une structure cible Y.

Les propriétés d'une hyperstructure d'antériorité HS ($\mathscr{P}$, $\mathscr{A}$) — ou HS ($\mathscr{P}$, *a*) — $\mathscr{P}$ étant une population quelconque, sont illustrées sur la figure 3. Remarquons que dans une telle hyperstructure il existe souvent des couples de structures (Y, Z) liées par antériorité $\mathscr{A}$, alors que la population $\mathscr{P}$ ne contient pas les structures intermédiaires W correspondant aux étapes d'adjonction élémentaire conduisant de Y à Z :



Les suites de structures intermédiaires W constituent des « *ponts par antériorité adjacente* » qui décomposent la relation structurale entre Y et Z. Lorsque certaines structures intermédiaires sont absentes, il leur correspond des « lacunes » dans HS ($\mathscr{P}$, $\mathscr{A}$). La mise en évidence et l'utilisation des lacunes sont facilitées par le concept de population formelle $\mathscr{P}_{\mathscr{A}}$ dérivée d'une relation d'antériorité.

3. POPULATIONS FORMELLES DÉRIVÉES. — Dans la classe des populations formelles délimitées à l'aide d'une relation d'antériorité $\mathscr{A}$, nous retenons les *populations* $\mathscr{P}_{\mathscr{A}}$ (Y) *d'antérieurs d'une structure cible* Y.

DÉFINITION — *La population* $\mathscr{P}_{\mathscr{A}}$ (Y) *des antérieurs de* Y est constituée de toutes les structures antérieures à la *structure cible* Y [6].

Ainsi, lorsque la relation d'antériorité $\mathscr{A}$ est l'antériologie $\mathscr{A}l$, la population $\mathscr{P}_{\mathscr{A}l}$ (Y) des antériologues de Y regroupe toutes les structures engendrées [5] au cours de la génération du graphe chromatique ordonné de Y. Son organisation en hyperstructure d'antériologie adjacente HS ($\mathscr{P}_{\mathscr{A}l}$ (Y), *al*) l'ordonne en une suite linéaire appelée *suite de génération* de Y (*fig.* 4).

La population $\mathscr{P}_{\mathscr{A}m}$(Y) des antériomorphes de Y recouvre $\mathscr{P}_{\mathscr{A}l}$(Y) mais elle est beaucoup plus vaste : par exemple, le cholestanol possède 14 791 antériomorphes dont seulement 32 antériologues (Programme GEANT). Alors que l'hyperstructure d'antériomorphisme adjacent de $\mathscr{P}_{\mathscr{A}l}$(Y) : HS ($\mathscr{P}_{\mathscr{A}l}$(Y), *am*) possède le même graphe linéaire que HS ($\mathscr{P}_{\mathscr{A}l}$ (Y), *al*) il n'en va pas de même pour les hyperstructures dont la population est $\mathscr{P}_{\mathscr{A}m}$(Y). L'hyperstructure d'antériomorphisme adjacent HS ($\mathscr{P}_{\mathscr{A}m}$(Y), *am*) ([7]) possède un graphe en réseau dont le graphe de l'hyperstructure d'antériologie adjacente HS ($\mathscr{P}_{\mathscr{A}m}$ (Y), *al*) (8) constitue un arbre recouvrant maximal (4 *b*) (*fig.* 4).

Remarquons qu'à partir des relations d'antériorité on rend compte comme cas particulier de l'homologie classique et qu'on peut traiter d'autres types d'homologie. Indirectement, on peut relier l'énumération des isomères à celui d'homologues en couplant, par exemple, deux ou *n* isomères s'ils possèdent une structure antérieure commune. Nous avons ainsi énuméré 1 011 isomères bicycliques (Programme GEANT/ISO) de la quinuclidine à l'aide de l'antériologie sous-jacente.

(*) Séance du 15 septembre 1975.

([1]) J.-É. DUBOIS, D. LAURENT, A. PANAYE et Y. SOBEL, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 851.

([2]) Structure désigne, ici, un objet Y modélisable par un graphe chromatique G_χ (Y).

([3]) Un graphe chromatique G_χ (par exemple une formule chimique) est *a priori en préordre* ([4] *a*). La génération DARC ([5]) d'un graphe chromatique ordonné $G_{\chi 0}$ à partir de G_χ induit un *ordre total* ou ordre linéaire ([4]*a*). En outre, elle définit des *sites ordonnés* qui expriment un ordre partiel ([4]*a*) utile pour les études de proximité structurale.

([4]) C. BERGE, *Théorie des graphes et ses applications*, Dunod, Paris, 1963, (*a*) p. 11, (*b*) p. 146.

([5]) J.-É. DUBOIS, D. LAURENT et H. VIELLARD, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966; (*b*) J.-É. DUBOIS et H. VIELLARD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 900, 905 et 913.

([6]) Par ailleurs, la généralisation des populations $\mathscr{P}_{\mathscr{A}}$ (Y) aux populations $\mathscr{P}_{\mathscr{A}}$ ($\mathscr{C}$) des antérieurs d'une cible $\mathscr{C}$, où $\mathscr{C}$ n'est pas réduite à une simple structure cible Y permet de traiter de nombreux problèmes d'interpolation de lacunes que nous ne traitons pas ici.

([7]) J.-É. DUBOIS et A. PANAYE, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 1501 et 3275.

([8]) J.-É. DUBOIS, J. P. ANSELMINI, M. CHASTRETTE et F. HENNEQUIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 2439.

Laboratoire de Chimie organique physique,
1, *rue Guy-de-la-Brosse,*
75005 *Paris.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Utilisation de la résonance magnétique nucléaire pour évaluer le degré de pureté optique de certains dérivés peptidiques dont la molécule ne contient qu'un seul centre chiral.* Note (*) de MM. **Cung Manh Thong**, **Michel Marraud** et **Jean Néel**, présentée par M. Georges Champetier.

Certains composés asymétriques dont la molécule ne contient qu'un seul centre chiral s'auto-associent dans les solvants inertes en formant préférentiellement des dimères définis. Avec des mélanges contenant des proportions convenables d'isomères D et L, on observe le dédoublement de certains signaux de RMN qui caractérisent le soluté. Ce phénomène peut donc être mis à profit pour évaluer le degré de pureté optique de ces produits.

Pour évaluer le degré de pureté optique d'un composé chiral, on procède généralement par polarimétrie. Cette façon d'opérer implique que l'on connaisse déjà le pouvoir rotatoire spécifique de l'énantiomère pur et elle est donc inapplicable quand on se propose de caractériser un dérivé qui vient d'être synthétisé pour la première fois.

Lorsque la molécule de l'espèce en question contient au moins deux centres asymétriques, il est toujours possible de distinguer les diastéréoisomères puisque leurs spectres sont légèrement différents.

Au contraire, pour détecter les deux énantiomères qui correspondent à un composé doué d'un seul centre chiral, il faut recourir à des méthodes plus spécifiques. On peut, par exemple, étudier par RMN une solution du produit en question dans un solvant asymétrique optiquement pur, ce qui permet alors de différencier les solutés énantiomères par leur inégale aptitude à être solvaté par ce solvant stéréosélectif ([1]). Un autre procédé consiste à opérer dans un solvant usuel achiral, en révélant la présence éventuelle des deux antipodes par l'introduction d'un agent complexant asymétrique [([2]), ([3])].

Dans l'un et l'autre de ces cas, la détection des deux énantiomères est fondée sur l'observation de solvates ou de complexes diastéréoisomères. Elle nécessite donc de recourir à un solvant ou à un additif asymétrique de haute pureté optique.

Nous voudrions signaler qu'il existe, dans certains cas, une méthode plus directe qui n'exige aucun réactif particulier.

Nous avons en effet récemment montré que certaines espèces asymétriques à un seul centre chiral s'autoassocient quand elles sont dissoutes dans un solvant inerte en formant des dimères dont les formes diastéréoisomères L-L et L-D sont inégalement stables. Tel est le cas, par exemple, des composés de formule générale **I** (R_1, R_2, R_3) qui dérivent des α-aminoacides,

$$\mathbf{I}(R_1, R_2, R_3), \qquad R_1-CONH-CH(R_2)-CONHR_3.$$

L'étude des spectres d'absorption infrarouge obtenus avec des solutions de ces composés dans le tétrachlorure de carbone prouve que le soluté s'y trouve à l'état autoassocié sous forme dimère cyclique. Nous sommes parvenus à identifier les liaisons hydrogène qui stabilisent ces agrégats dimères. Ceux-ci correspondent, dans le cas des couples L–L et L–D aux deux structures qui sont respectivement représentées sur les figures 1 *a* et 1 *b*. On constate que les substituants R_2 se disposent du même côté du plan moyen du cycle

lorsque les deux molécules engagées ont la même configuration optique. Il en résulte une répulsion stérique qui défavorise cette association au profit de l'appariement L-D. Cette conclusion s'est trouvée confirmée par des études spectroscopiques complémentaires qui nous ont conduits à comparer systématiquement l'autoassociation d'un énantiomère pur et celle du mélange racémique correspondant ([4]).

Plus récemment, nous avons proposé une analyse théorique ([5]) qui permet de prévoir comment un tel phénomène d'autoassociation stéréosélectif peut se manifester sur les spectres de RMN. Elle montre que l'on doit s'attendre à observer, dans certaines conditions, un dédoublement des signaux qui caractérisent le soluté.

Fig. 1

(*a*) Association dimère de deux molécules **I** ayant la même configuration L. Présence d'un axe de symétrie d'ordre 2. Les deux substituants R_2 sont disposés du même côté du plan de figure. Il en résulte une répulsion stérique interne.

(*b*) Association dimère de deux molécules **I** ayant des configurations opposées. Présence d'un centre de symétrie. Les deux substituants R_2 se répartissent de part et d'autre du plan de figure.

Nous apportons, avec les spectres qui sont reproduits sur la figure 2, une confirmation expérimentale de cette conclusion. Les essais concernent le composé I (*t* Bu, *n*Pr, *i*Pr) qui dérive de la norvaline. Ce produit a été étudié à l'état dissous dans le tétrachlorure de carbone et nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux protons H_2 et H_3 contenus dans les fonctions amide qui sont directement impliquées dans le phénomène d'autoassociation. Plusieurs spectres ont été tracés en maintenant invariante la concentration globale du soluté examiné ($c = 0{,}025\ \text{mol.l}^{-1}$), et en changeant les quantités relatives d'énantiomères L et D. Cette proportion, qui est indiquée par le rapport $t = \text{D}/(\text{L}+\text{D})$, a progressivement évolué de la valeur nulle (énantiomère L pur) à la limite $t = 0{,}5$ (mélange racé-

mique). On constate effectivement, pour les compositions intermédiaires, la présence d'un doublet satellite qui est d'autant plus écarté (et d'autant moins intense) que l'un des énantiomères est plus largement majoritaire.

A l'appui de l'interprétation que nous donnons de ce phénomène, nous pouvons préciser qu'il n'est pas observé quand on opère en solution dans le diméthylsulfoxyde hexadeutérié. Cette constatation est conforme avec ce que l'on connaît du haut pouvoir solvatant que ce solvant exerce vis-à-vis des amides (6) dont il empêche l'autoassociation.

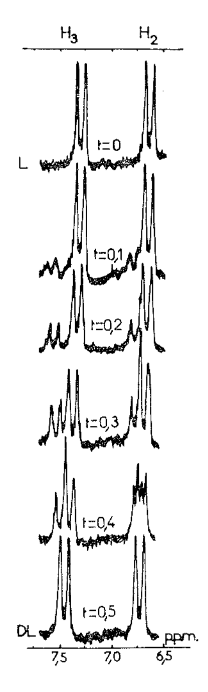


Fig. 2. — Spectre de RMN des protons H_2 et H_3 dans le dérivé **I** (*t*Bu, *n*Pr, *i*Pr).
Évolution du spectre quand on accroît progressivement la proportion d'isomère D [$t = D/(L + D)$].
Concentration globale invariante ($c = 0,025$ mol.l^{-1}) dans CCl_4
Irradiation du moment quadrupolaire de l'azote ^{14}N.
Accumulation : 64 passages.
Appareil J.N.M. P.S. 100.

On trouve, dans la littérature, la mention de quelques observations antérieures, analogues à celle que nous venons de rapporter. Elles concernent la dihydroquinine (7) et certains acides succiniques $\alpha - \alpha$ dialcoylés (8). Les auteurs qui les ont faites ont également envisagé une autoassociation stéréopréférenciée mais, à notre connaissance, ils n'ont pas proposé de formules précises pour rendre compte de l'état dans lequel se trouve le soluté étudié.

Du point de vue pratique, le simple examen des tracés reproduits sur la figure 2 montre comment on peut recourir à la RMN pour apprécier la pureté optique d'un composé de formule générale **I**. Le doublet satellite est encore largement visible sur le spectre qui correspond au rapport $t = 0,1$ (20 % de racémisation). Nous estimons qu'en utilisant un spec-

tromètre de routine à onde continue et équipé d'un accumulateur de signal, il est possible de détecter une racémisation de 5 %. La sensibilité de cette méthode peut évidemment être accrue en ayant recours à la technique de la transformée de Fourier.

(*) Séance du 6 octobre 1975.

(1) W. H. Pirkle et S. D. Beare, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 5150.
(2) J. P. Guette, L. Lacombe et A. Horeau, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 166.
(3) M. D. McCreary, D. W. Lewis, D. L. Wernick et G. M. Whitesides, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96, 1975, p. 1038.
(4) M. T. Cung, M. Marraud et J. Neel (à paraître).
(5) M. T. Cung, M. Marraud et J. Neel (à paraître).
(6) M. Marraud, J. Neel, M. Avignon et P. V. Huong, *J. Chim. Phys.*, 67, 1970, p. 959.
(7) T. Williams, R. G. Pitcher, P. Bommer, J. Gutzwiller et M. Uskokovic, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 1871.
(8) A. Horeau et P. J. Guette, *Tetrahedron*, 30, 1974, p. 1923.

Laboratoire de Chimie physique macromoléculaire,
C. N. R. S., E. R. A. 23,
1, *rue Grandville,*
54042 *Nancy Cedex.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Halogénures de triphénylméthyle en milieu* SO_2 *liquide; caractéristiques spectroscopiques et électrochimiques.* Note (*) de MM. **Guy Launay, Paul Castellonèse, Raoul Uzan** et **Pierre-Camille Lacaze,** présentée par M. Georges Champetier.

Les constantes d'ionisation et de dissociation du bromure de triphénylméthyle sont mesurées en milieu SO_2 liquide à − 20°C par spectrophotométrie. On montre que le comportement électrochimique de tels composés est analogue en oxydation à celui d'un halogénure d'ammonium quaternaire et qu'en réduction l'ion carbonium conduit au radical triphénylméthyle.

L'oxydation électrochimique du triphénylchlorométhane en milieu SO_2 liquide ne permet pas, d'après Elving (1) la formation d'halogène moléculaire. Or, la même réaction effectuée avec le triphénylbromométhane, en présence de cyclohexène nous a permis d'observer la formation du dérivé dibromé de l'oléfine. Ce résultat nous a donc incités à étudier le comportement des halogénures de triphénylméthyle par voie spectroscopique et électrochimique.

La dissociation des triarylhalométhane a lieu suivant le schéma proposé par Lichtin (2) :

$$RX \overset{K_1}{\rightleftarrows} R^+X^- \overset{K_2}{\rightleftarrows} R^+ + X^-,$$

avec K_d = constante de dissociation = $K_1 K_2/1+K_1$.

Dans l'anhydride sulfureux liquide, nous avons enregistré les spectres électroniques de Φ_3 CX (X = Cl et Br), qui présentent deux maximums d'absorption à 406 et 434 nm. Ces bandes caractérisent l'ion carbonium $\Phi_3 C^+$ en accord avec les résultats obtenus avec le triphénylméthanol dans H_2SO_4 concentré (λ_1 max = 404 nm, λ_2 max = 431 nm) (3). Le coefficient d'extinction de cet ion est ensuite déterminé à partir du spectre de Φ_3C OH dans le milieu SO_2+SbF_5.

L'alcool est entièrement ionisé (4) :

$$\Phi_3COH+SbF_5 \rightarrow \Phi_3C^+SbF_5OH^-.$$

Le calcul permet d'obtenir un coefficient d'extinction moléculaire dont la valeur 44 300 est comparable à celle obtenue à partir de cet alcool dans H_2SO_4 concentré (ε = 39 800) (3).

Par un traitement analogue à celui proposé par (5) et (6), nous avons calculé à partir des résultats expérimentaux du tableau obtenus avec Φ_3CBr, les constantes K_1, K_2 et K_D respectivement égales à 7.10^{-1}, $3{,}7.10^{-4}$ et $1{,}5.10^{-4}$ mole.l^{-1}.

L'étude électrochimique des dérivés Φ_3CX (X = Cl et Br) montre une analogie des courbes anodiques avec celles des halogénures d'ammonium quaternaire correspondants. Sur microélectrode tournante de platine, les potentiels de demi-vague de Φ_3C Br et $N^+(Me)_4Br^-$ sont respectivement égaux à +0,71 et + 0,72 V. Pour Φ_3C Cl et $N^+(Me)_4Cl$ ces potentiels sont + 0,96 et + 0,97 V. Dans les deux cas, le courant limite est proportionnel à la concentration en Φ_3CX ($2.10^{-4} \leqq C \leqq 2{,}3.10^{-3}$). Ces vagues sont caractéristiques de l'oxydation de l'halogénure. Nous avons vérifié avec Φ_3CBr que l'électrolyse anodique conduit à la formation d'un agent bromurant capable de s'additionner sur le cyclohexène pour donner le dérivé *trans* dibromé.

En réduction, Φ_3CBr et Φ_3CCl sont caractérisés par une vague de même potentiel $E_{1/2} = -0{,}05$ V dont la hauteur est également proportionnelle à la concentration initiale. Une coulométrie à potentiel contrôlé effectuée à $-0{,}2$ V en présence de $N^+(Me)_4ClO_4^-$ 0,5 M montre qu'il y a échange de 1 F par mole de dérivé halogéné. Ce dernier résultat implique vraisemblablement que l'ion Φ_3C^+ est réduit au cours d'un transfert monoélectronique en radical $\Phi_3C^{\cdot}$. La formation de ce radical, que nous n'avons pas encore observé par RPE, est confirmée par son piégeage avec de l'oxygène qui donne le peroxyde de triphénylméthyle insoluble dans le milieu. La structure de ce produit d'oxydation est vérifiée par analyse quantitative et par spectroscopie infrarouge.

TABLEAU

Détermination des concentrations des espèces ionisées et dissociées obtenues à partir de Φ_3CBr *dans le* SO_2 *liquide à* -20°C

$[\Phi_3CBr].10^5$ (mole/l)	Absorbance	l (cm)	$\frac{[\Phi_3C^+]+[\Phi_3C^+Br^-]}{[\Phi_3CBr]}$	$[\Phi_3CBr]^{-1/2}.10^{-2}$ (mole/l)$^{-1/2}$
3,97	0,79	0,5	8,68	4,93
5,42	1,04	0,5	6,42	3,70
5,49	1,06	0,5	6,73	3,75
13,70	0,47	0,1	3,41	1,79
13,80	0,48	0,1	3,60	1,82
19,80	0,67	0,1	3,21	1,46
20,60	0,68	0,1	2,88	1,37
24,50	0,79	0,1	2,71	1,23
48,00	0,69	0,05	1,84	0,77

Cette étude des solutions de triphénylhalométhane en milieu SO_2 liquide met en évidence une ionisation et une dissociation importantes malgré la faible valeur de la constante diélectrique du solvant. La formation d'agent halogénant par oxydation du dérivé bromé donne lieu à une réaction d'addition électrophile sur un composé insaturé. Sa réduction conduit à la formation du radical $\Phi_3C^{\cdot}$, réaction qui est susceptible d'être généralisée à d'autres dérivés halogénés.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Les spectres ultraviolet et visible sont obtenus sur un spectrophotomètre « UNICAM » SP 700 C; les compartiments échantillon et référence sont thermorégularisés à -20°C par une circulation de méthanol refroidi;ils sont dégazés par un courant d'azote desséché. Les courbes intensité-potentiel sont tracées en utilisant un montage à trois électrodes dans lequel la référence est constituée par le système Ag-AgCl et l'électrode de travail par une microélectrode tournante de platine poli; l'électrolyte support est le perchlorate de tétraméthylammonium (7).

Analyse quantitative du peroxyde $\Phi_3C-O-O-C\Phi_3$. — $C_{38}H_{30}O_2$: calculé % C, 88, 0; H, 5, 7; O, 6, 1; trouvé %, C, 87, 9; H, 6, 1; O, 5, 9.

(*) Séance du 6 octobre 1975.

(1) P. J. ELVING et J. M. MARKOWITZ, *J. Phys. Chem.*, 65, 1961, p. 686.
(2) N. N. LICHTIN, *Prog. Phys. Org. Chem.*, 1, 1963, p. 75.
(3) N. C. DENO, J. J. JARUZEISKI et A. SCHRIESHEIM, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 3044.
(4) G. A. OLAH, M. B. COMISAROW, C. A. CUPAS et C. U. PITTMAN Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 2997.

(5) A. G. Evans, I. H. McEwan, A. Price et J. H. Thomas, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 3098.
(6) J. W. Bayles, Cotter et Evans, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 3104.
(7) P. Castellonèse, G. Launay et P. C. Lacaze, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1735.

Université de Picardie,
Laboratoire de Chimie organique physique,
33, *rue Saint-Leu,*
80039 *Amiens Cedex*
et
P.-C. L. :
U.E.R. de Saint-Quentin,
48, *rue Raspail,*
02100 *Saint-Quentin.*

CHIMIE PHYSIQUE. – *Le système binaire eau-acétone.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Rosso, Christian Canals** et Mme **Luce Carbonnel,** présentée par M. Georges Champetier.

Le diagramme de phases du système binaire eau-acétone (Ac) établi dans son ensemble précise le domaine d'existence du clathrate Ac.17 H_2O, compris entre une eutexie stable à – 95°C et une peritexie à – 19°C. Il signale pour la première fois une monotexie à – 13°C qui met en présence la glace en équilibre avec deux liquides, et une eutexie métastable à – 97°C présente lorsque le clathrate ne cristallise pas.

La recherche et l'identification d'hydrates-clathrates nouveaux nous a conduits à sélectionner, comme hôtes possibles de cages de glace cubiques, des hétérocycles de diamètre de van der Waals compris entre 5 et 7 Å. C'est ainsi qu'après les systèmes eau-ethers cycliques ([1]) nous avons étudié les binaires eau-hétérocycles azotés [([2]) à ([7])] et apporté dans tous les cas des résultats nouveaux en établissant leurs diagrammes de phases. Aucune des cétones cycliques essayées (cyclohexane, pyrrolidone...) ne s'est prêtée à l'édification de ces structures. L'acétone, par contre, bien que linéaire se signalait par son clathrate de type II : Ac. 17 H_2O; cependant le diagramme de phases du système binaire eau-acétone n'avait jamais été tracé dans son ensemble, c'est pourquoi nous avons jugé utile d'en reprendre l'étude.

Dès 1938 Cohen et van der Horst ([8]), par refroidissement à -35°C de mélanges eau-acétone obtenaient des cristaux cubiques qu'ils supposaient être une nouvelle variété de glace : la « glace VIII ». Plus récemment une investigation radiocristallographique ([9]) montrait qu'il pouvait s'agir d'un clathrate cubique de l'acétone : Ac. 17 aq.

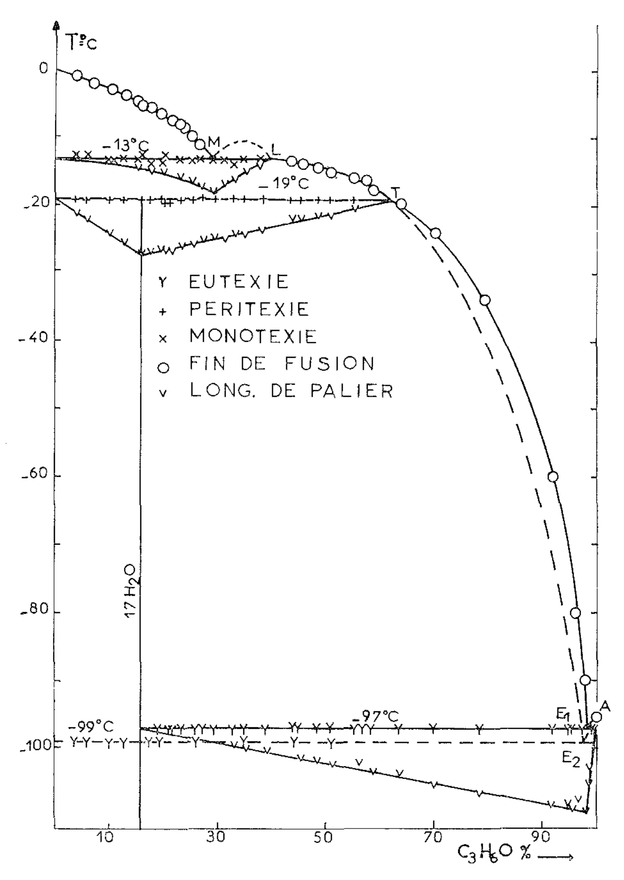
En 1963, C.J. Wilson et D. W. Davidson apportaient la confirmation de la formule Ac. 17 H_2O par des mesures de relaxation diélectrique; ils publiaient en même temps un diagramme de phases très incomplet ([10]) sur lequel on peut voir notamment une brisure du liquidus à -15°C, ne se raccordant à aucune horizontale d'invariance; des paliers de péritexie à -21°C et d'eutexie à -99°C incomplètement renseignés. L'exploitation calorimétrique des paliers d'invariance par construction des graphiques de Tammann fait défaut d'où l'impossibilité de préciser la composition des phases participant aux équilibres invariants.

L'étude systématique des équilibres liquide-solide par analyse thermique directe-différentielle pratiquée à l'échauffement sur des mélanges bien cristallisés ([11]) nous a permis de tracer le diagramme représenté sur la figure, la composition pondérale étant portée en abscisses et les températures en degrés Celsius en ordonnées.

Les phénomènes sont complexes et l'interprétation des courbes d'analyse thermique délicate mais en multipliant les points expérimentaux et traitements thermiques nous sommes arrivés à élucider le problème que nos prédeccesseurs avaient laissé posé.

L'acétone utilisée est un produit « Koch-Light puriss. A. R. » de pureté supérieure à 99 %, son point de fusion à $-95,35$°C est conforme à la valeur trouvée dans les tables deconstantes ([15]).

LES ÉQUILIBRES INVARIANTS. — *Les eutexies stable et métastable.* — Tous les mélanges, et principalement ceux de faible teneur en acétone, trempés dans l'azote liquide laissent apparaître sur leurs courbes d'analyse thermique, au premier chauffage, un palier à −99°C, témoin de la cristallisation de la glace et de l'acétone en présence d'un liquide. Après recuit à −80°C, nouvelle trempe et échauffement, ceux des mélanges dont la teneur en acétone est inférieure à 16 %, n'accusent aucun accident avant −19°C, tandis que les courbes des autres mélanges révèlent un palier à −97°C. Ainsi débarrassés du phénomène parasite,



les paliers −97°, des mélanges de 16 à 100 % d'acétone, peuvent être exploités calorimétriquement. La construction graphique triangulaire de Tammann portée sur la figure, au-dessous de l'horizontale d'eutexie, fixe la composition des phases en équilibre isobare à cette température,

$$\text{à } -97°\text{C} : \quad \text{Hydrate}(15{,}9\,\%) + \text{Acetone}(s) \underset{}{\overset{\text{échauf.}}{\rightleftarrows}} \text{Liq}\,E_1\,(98{,}5\,\%).$$

L'eutexie métastable s'écrit :

$$\text{à } -99°\text{C} : \quad \text{Glace} + \text{Acetone}(s) \overset{\text{échauf.}}{\rightleftarrows} \text{Liq}\,E_2\,(97{,}5\,\%).$$

La péritexie à −19°C. — Les courbes d'analyse thermique sur lesquelles le palier métastable à −99°C a été effacé doivent seules être exploitées à plus haute température puisque

elles correspondent seules à la cristallisation complète de l'hydrate. Toutes celles qui appartiennent à des mélanges de teneur inférieure à 60 % laissent voir un palier à −19°C. Les points expérimentaux étant nombreux cet invariant peut être exploité calorimétriquement, le triangle de Tammann porté sur la figure à cette température explicite la composition des phases participant à la décomposition péritectique de l'hydrate,

$$\text{à } -19°\text{C}: \quad \text{Hydrate}\,(15{,}9\,\%) \underset{}{\overset{\text{échauf.}}{\rightleftharpoons}} \text{Glace} + \text{Liq}\,\text{T}\,(61{,}5\,\%).$$

15,9 % d'acétone assigne à l'hydrate la formule Ac.17 H_2O, c'est le clathrate de type II déjà connu, dont la formule est maintenant établie sans ambiguïté.

La monotexie à −13°C. — La décomposition du clathrate ayant donné naissance à de la glace et un liquide de transition, la présence d'un palier à −13°C sur les courbes d'analyse thermiques des mélanges de teneur inférieure à 40 % d'acétone s'explique par l'existence d'une monotexie, d'ailleurs confirmée par une coupure du liquidus. Le graphique obtenu en mesurant les longueurs de palier est porté sur la figure à cette température. Il a la forme d'un triangle curviligne. C'est cet aspect que nous avions déjà noté dans les cas de démixtion peu étendue en composition et température qu'il nous a été donné de signaler [([12]) à ([14])]. Ce diagramme des effets thermiques nous permet de fixer la composition des liquides non miscibles en équilibre avec la glace à cette température. La réaction monotectique s'écrit donc :

$$\text{à } -13°\text{C}: \quad \text{Liq.}\,\text{M}\,(29{,}5\,\%) \overset{\text{échauf.}}{\rightleftharpoons} \text{Glace} + \text{Liq}\,\text{L}\,(40\,\%).$$

LE LIQUIDUS. — Il est formé de quatre branches :

La branche de glace, bien renseignée par les températures de fin de fusion notées sur les courbes, est formée de deux tronçons OM et LT interrompus par la zone de démixtion. La portion LT se prolonge à l'état métastable selon TE_2 qui correspond aux équilibres glace-solution saturée lorsque le clathrate ne précipite pas.

Le dôme ML a été tracé en pointillés car il est trop peu étendu en température pour que les fins de démixtion soient repérables. Son existence est néanmoins incontestable.

La branche du clathrate TE_1, lieu des solutions saturées en hydrate, s'abaisse rapidement entre −19 et −97°C, elle est cependant jalonnée par quelques points expérimentaux.

Enfin la très courte ligne E_1A correspond aux solutions saturée qui déposent des cristaux d'acétone solide entre −97 et −95,35°, elle possède un prolongement métastable E_1E_2 le long duquel on trouve encore des solutions saturées d'acétone lorsque le clathrate ne s'est pas formé.

Le tableau ci-dessous rassemble les coordonnées des principaux points du diagramme :

Nature de l'invariant	T (°C)	Composition pondérale $CH_3-CO-CH_3$ (%)	Réaction invariante au refroidissement
Eutexie stable E_1	— 97	98,5	Liq E_1 → Ac. 17 aq + Ac (s)
Eutexie métastable E_2....	— 99	97,5	Liq E_2 → Glace + Ac (s)
Peritexie stable T........	— 19	61,5	Glace + Liq T → Ac.17 aq
Monotexie stable L......	— 13	40,0	Liq M (29,5) → Glace + Liq L

(*) Séance du 6 octobre 1975.

(1) L. Carbonnel et J.-C. Rosso, *J. Sol. State Chem.*, 8, 1973, p. 304.
(2) L. Carbonnel, J.-C. Rosso et C. Caranoni, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 619.
(3) J.-C. Rosso et L. Carbonnel, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1389.
(4) J.-C. Rosso et L. Carbonnel, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 259.
(5) J.-C. Rosso, C. Caranoni et L. Carbonnel, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 909.
(6) J. Kaloustian, J.-C. Rosso et L. Carbonnel, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 249.
(7) L. Carbonnel, J.-C. Rosso et J. Kaloustian, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 24.
(8) E. Cohen et C. J. G. van der Horst, *Z. Phys. Chem.*, 40, 1938, p. 231.
(9) A. S. Quist et H. S. Frank, *J. Phys. Chem.*, 65, 1961, p. 560.
(10) G. J. Wilson et D. W. Davidson, *Canad. J. Chem.*, 41, 1963, p. 264.
(11) A. P. Rollet et G. Vuillard, *Comptes rendus*, 240, 1956, p. 383.
(12) J.-C. Rosso, et L. Carbonnel, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1012.
(13) J.-C. Rosso et L. Carbonnel, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1432.
(14) J.-C. Rosso et L. Carbonnel, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 2025.
(15) *Handbook of Chemistry and Physics*, 54e éd., 1973-1974, CRC Press.

Laboratoire de Chimie physique minérale
et macromoléculaire,
U. E. R. Scientifique de Luminy,
70, *route Léon-Lachamp,*
13288 *Marseille Cedex* 2.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Viscosité et volume libre des solutions d'électrolytes.* Note (*) de M. **Gbénou Chede**, Mme **Irène Guillaume** et M. **Gabriel Valensi**, présentée par M. Paul Laffitte.

Comme la mesure de la célérité sonore dans un liquide (1), celle de son coefficient de viscosité ouvre une voie d'accès à son volume libre (2) et peut donc aussi contribuer, notamment pour les solutions d'électrolytes, à une interprétation structurale.

Selon Maxwell (3), le frottement intérieur suscité par l'écoulement d'un gaz est attribuable au transfert convectif, sur des régions avoisinantes et à la faveur de l'agitation moléculaire, d'une partie de la quantité macroscopique de mouvement de chaque élément de surface dS, dont la vitesse $\vec{U}$ est supposée présenter le gradient $\partial\vec{U}/\partial z$ selon sa normale.

En première approximation, le bilan des impulsions ainsi gagnées ou perdues par dS dans les diverses directions équivaut en effet à une force retardatrice :

$$(1)\qquad d\vec{R} = -\frac{1}{2} nm\bar{\lambda}\bar{v}\frac{\partial\vec{U}}{\partial z}\,dS$$

(n densité moléculaire; m masse moléculaire; $\bar{\lambda}$ libre parcours moyen scalaire; $\bar{v}$ vitesse scalaire moyenne moléculaire) impliquant le coefficient de viscosité [(4), (5)].

$$(2)\qquad \eta = \frac{1}{2} nm\bar{\lambda}\bar{v}.$$

Cette expression ne fait pas de distinction entre gaz parfait g (très raréfié) et gaz réel (relativement dense), mais tandis que pour le premier, l'on a

$$\bar{\lambda}_g = \frac{1}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 n}, \qquad \bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

(σ diamètre moléculaire, k constante de Boltzmann, T température K) il convient de considérer pour le second, par analogie avec la propagation sonore (1), que le choc d'une molécule contre une autre transmet instantanément l'impulsion de la première à une distance égale au diamètre moléculaire. Le volume molaire et le volume libre molaire étant respectivement v et v_f, l'on posera donc (6) :

$$\bar{\lambda} = \bar{\lambda}_g\left(\frac{v}{v_f}\right)^{1/3} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 n}\left(\frac{v}{v_f}\right)^{1/3}; \qquad dS = \left(\frac{v}{v_f}\right)^{2/3} dS_g,$$

d'où

$$(4)\qquad d\vec{R} = -\frac{1}{2} nm\bar{\lambda}_g\bar{v}\frac{v_1}{v_f}\,dS,$$

$$(5)\qquad \eta = \eta_g\frac{v}{v_f} = \frac{1}{\pi\sigma^2}\sqrt{\frac{mkT}{\pi}}\;\frac{v}{v_f}.$$

Or, ces mêmes relations s'appliqueraient aussi bien à un liquide l, en supposant que ses propriétés correspondent à celles d'un gaz parfait g n'occupant fictivement que le seul volume libre. L'on peut dès lors envisager une méthode viscosimétrique d'estimation du dit volume libre ([7]), qu'il est intéressant de comparer à celle basée sur la célérité sonore ([1]). Pour les liquides purs (même associés, y compris l'eau), la cohérence apparaît effective. Ainsi, au voisinage du point d'ébullition normal, la célérité sonore avait fourni pour l'eau $v_f = 0{,}44\ \text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$ et pour l'alcool méthylique $v_f = 1{,}03\ \text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$, tandis que la formule (5), tenant compte des valeurs respectives

$$\eta_g = 126.10^{-6}\ \text{Po} \quad \text{et} \quad \eta_g = 135.10^{-6}\ \text{Po},$$

$$v_f = 0{,}8\ \text{cm}^3.\text{mol}^{-1} \quad \text{et} \quad v_f = 1{,}10\ \text{cm}^3.\text{mol}^{-1}.$$

Un autre contrôle de (5) consiste à retrouver la viscosité d'un liquide de masse molaire M et de densité ρ, connaissant son volume libre molaire v_f au moyen de la célérité sonore et son diamètre moléculaire σ par radiocristallographie : on démontre en effet aisément

$$\eta_1 = \frac{M^{3/2}}{\pi N_A \sigma^2 \rho v_f} \sqrt{\frac{RT}{\pi}} \tag{6}$$

(N_A nombre d'Avogrado, ρ masse volumique, R constante universelle des gaz). L'application à l'eau pour laquelle $\sigma = 2{,}76.10^{-8}$ cm ([8]), conduit pour la température 373 K à η_1 (calc) $= 0{,}31.10^{-2}$ Po au lieu de η_1 (exp) $= 0{,}28.10^{-2}$ Po.

Au moyen d'un viscosimètre de HOPPLER, nous avons, par ailleurs, étudié expérimentalement les solutions aqueuses et méthanoliques de divers électrolytes 1-1 de molarités comprises entre 0 et la quasi-saturation (par exemple jusqu'à 17 M pour la soude et 3 M pour KCl en milieu aqueux), dans l'intervalle de température −5 à + 40°C. Réservant à une publication ultérieure le détail des résultats obtenus, nous nous bornerons à comparer dans le tableau ci-joint, les valeurs de v_f respectivement déduites à (25°C, 1 atm) de la célérité sonore et de la formule (6), pour des solutions aqueuses de molarités variées. Nous avons pour cela fait état d'une masse molaire moyenne $\overline{M}$ et d'un diamètre cristallographique moyen $\overline{\sigma}$, en négligeant les effets d'association éventuelle du solvant et en supposant les électrolytes entièrement dissociés. Si m_i est la molalité (nombre de moles par kilogramme de solvant) d'un électrolyte 1-1 de masse molaire m_i dissous dans le solvant de masse molaire M_S l'on a ainsi

$$\overline{M} = \frac{1\,000 + m_i M_i}{(1\,000/M_S) + 2\,m_i}.$$

Quant au diamètre moyen $\overline{\sigma}$, il peut être considéré comme répondant à l'égalité

$$\frac{1}{3}\pi\sigma^3 = \sum_{(i)} \frac{4}{3}\pi r_i^3 \tau_i,$$

soit

$$\overline{\sigma} = 2\tau_i \sqrt[3]{\sum_{(i)} r_i^3}.$$

τ_i étant la fraction molaire du constituant i effectif, soit pour le solvant

$$\tau_{H_2O} = \frac{1\,000/M_S}{(1\,000/M_S)+2\,m_i}$$

et pour chacun des ions

$$\tau_+ = \tau_- = \frac{m_i}{(1\,000/M_S)+2\,m_i}.$$

On voit que l'accord est substantiel, bien que l'ion potassium confère des volumes libres viscosimétriques systématiquement supérieurs aux soniques. L'on peut en outre remarquer que, par les deux méthodes, la valeur du volume libre molaire est toujours fonction décroissante de la concentration. Ceci pourrait conjointement être dû à la disparition progressive de l'eau auto-associée interionique et au resserrement que provoque la symétrie radiale d'hydratation des ions.

TABLEAU

Volumes libres des solutions aqueuses de divers électrolytes 1-1
respectivement obtenus par célérité sonore U_1 *et par coefficient de viscosité* η_1
(θ = 25°C; p = 1 atm)

	molarité (mol.l^{-1})	$U^1.10^{-2}$ (cm.s^{-1})	$\eta^1.10^2$ (poises)	v_f (cm^3; mol^{-1}) par U_1	v_f (cm^3; mol^{-1}) par η_1
NaOH	1,00	1 600	1,13	0,36	0,40
	3,00	1 780	1,95	0,24	0,22
	6,00	2 022	4	0,15	0,12
	15,73	2 426	36	0,07	0,09
KOH	1,50	1 580	1,10	0,36	0,41
	4,50	1 886	1,50	0,18	0,27
	5,00	1 935	1,65	0,17	0,25
NaCl	1,95	1 620	1,20	0,32	0,36
	3,00	1 680	1,36	0,28	0,32
	4,00	1 740	1,70	0,24	0,25
KCl	1,00	1 555	1,03	0,38	0,44
	2,00	1 604	1,05	0,33	0,43
	3,00	1 647	1,08	0,29	0,41
NaBr	0,96	1 530	1,11	0,39	0,42
	1,90	1 560	1,20	0,33	0,37
	4,00	1 625	1,65	0,25	0,30
KBr	1,00	1 532	1,02	0,38	0,45
	2,00	1 550	1,03	0,33	0,44
	4,00	1 568	1,05	0,26	0,41

(*) Séance du 22 septembre 1975.

([1]) G. CHEDE, C. BROCHET, I. GUILLAUME et G. VALENSI, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 1235.

([2]) G. CHEDE, C. BROCHET, I. GUILLAUME et G. VALENSI, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 1173.

([3]) J. MAXWELL, *Phil. Mag.*, 19, 1860, p. 19-35; 35, 1868, p. 129 et *Phil. trans.*, 156, 1866, p. 249; 157, 1867, p. 49.

([4]) J. H. JEANS, *Théorie dynamique des gaz* (traduction française A. Clerc), Ed. Blanchard, Paris, 1925, p. 43; *Dynamical Theory of Gases* (3e édition), Ed. Cambridge University Press, Cambridge, 1921, p. 287, 298, 299 et 316; *Kinetic Theory of Gases*, Ed. Cambridge University Press, Cambridge, 1950, p. 46.

([5]) E. A. MOELWYN-HUGUES, *Physical Chemistry*, Ed. Pergamon Press, London, 1957, p. 55.

([6]) J.-C. JARROUSSEAU et G. VALENSI, *J. Chim. Phys.*, 66, 1969, p. 33.

([7]) G. CHEDE, *Thèse*, Poitiers, 1974, C. N. R. S.: AO 9911, n° 198, p. 57 et 141.

([8]) J. D. BERNAL et R. H. FOWLER, *J. Chem. Phys.*, 1, 1933, p. 515.

Laboratoire de Thermodynamique chimique
et Électrochimie,
Faculté des Sciences de Poitiers,
40, *rue du Recteur-Pineau,*
86022 *Poitiers.*

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Sur le caractère en chaînes des processus d'initiation hétérogène.* Note (*) de Mmes **Chantal Marteau, Françoise Gaillard-Cusin** et M. **Henri James**, présentée par M. Paul Laffitte.

Le processus d'initiation hétérogène d'une réaction radicalaire en phase gazeuse peut être identifié à un mécanisme en chaînes linéaires. Son évolution, conjuguée avec celle de la réaction en chaînes homogène qui en procède impose, pour l'étude de la cinétique résultante, de tenir compte de la variation, au cours du temps, de la concentration des espèces radicalaires ou atomiques, adsorbées ou non, qu'elles font intervenir.

L'interaction, au contact d'une paroi « active », de deux réactifs gazeux est interprétée généralement sur la base de l'adsorption (dissociative ou non), sur les sites actifs libres : Σ de la surface, de l'un ou des deux réactifs en présence, à laquelle fait suite, selon les cas [(1), (2), (3)] :

— soit une interaction entre les complexes d'adsorption des réactifs considérés (mécanisme de Langmuir-Hinshelwood);

— soit une réaction entre l'espèce adsorbée et une molécule du réactif partenaire de la phase gazeuse (mécanisme de Rideal).

Ces deux types de mécanismes, propres aux réactions catalytiques, excluent généralement la désorption d'atomes ou espèces radicalaires dans la phase gazeuse; la réutilisation de ces espèces étant supposée les faire participer, sous forme adsorbée, à la poursuite du mécanisme hétérogène (4).

Toutefois, il a été montré à maintes reprises que la paroi de l'enceinte réactionnelle joue un rôle déterminant dans la formation des premiers porteurs de chaînes intervenant au cours des réactions en phase gazeuse initiées thermiquement [(5) à (12)].

Ce point de vue a nécessité d'admettre que, consécutivement à un processus de chimisorption intéressant préférentiellement l'un des deux réactifs, l'étape réactionnelle à considérer est vraisemblablement *une interaction entre espèce adsorbée et molécule de la phase gazeuse pouvant conduire à la génération des espèces radicalaires ou atomiques à l'origine de l'évolution de la réaction en chaînes.* Dans le cas de réactifs bi-atomiques (A_2 et B_2), dont l'un (A_2) s'adsorbe dissociativement — et symétriquement — sur deux sites voisins de la surface, on peut en effet, à titre d'exemple simplifié, schématiser ainsi la séquence « d'initiation » :

$$\Sigma + 1/2\,A_2 \underset{b}{\overset{a}{\rightleftarrows}} \Sigma A,$$

$$\Sigma A + B_2 \xrightarrow{c} \Sigma AB + B^{\cdot} \rightarrow \Sigma + AB + B^{\cdot},$$

$$\Sigma A + A_2 \xrightarrow{d} \Sigma A_2 + A^{\cdot} \rightarrow \Sigma + A_2 + A^{\cdot}.$$

On notera l'analogie avec le mécanisme de Rideal des étapes *c* et *d* — cette dernière s'identifiant d'ailleurs à une réaction d'échange atomique (transfert atomique au sens isotopique) hétérogène — qui s'accompagnent, toutefois, de la génération d'un atome libre.

Les porteurs de chaînes $A^{\cdot}$ et $B^{\cdot}$ ainsi formés induisent alors le développement de la réaction en phase gazeuse qui se réduit, dans le cas simple d'un mécanisme en chaînes linéaires, aux étapes élémentaires suivantes :

$$\left.\begin{aligned} A^{\cdot}+B_2 &\xrightarrow{1} AB+B^{\cdot} \\ B^{\cdot}+A_2 &\xrightarrow{2} AB+A^{\cdot} \end{aligned}\right\} \text{propagation des chaînes,}$$

$$\left.\begin{aligned} A^{\cdot} &\xrightarrow{r} \\ B^{\cdot} &\rightarrow \end{aligned}\right\} \text{rupture des chaînes}$$

Dans l'hypothèse, généralement admise [12], où les complexes de chimisorption Σ A atteignent leur concentration d'équilibre en un temps très court en regard de celui de l'évolution réactionnelle ultérieure dans la phase gazeuse, le développement de celle-ci ne dépend que de la variation, au cours du temps, de la concentration de ses porteurs de chaînes. La période d'induction, τ, préalable à l'atteinte de l'état stationnaire de vitesse, c'est-à-dire de l'état stationnaire de concentration de ces derniers, s'exprime, selon le mécanisme proposé, par la relation :

$$\text{(I)} \qquad \tau = \frac{1}{2k_2[A_2]} + \frac{k_1[B_2]}{k_2[A_2]k_r} + \frac{1}{k_r\left[1+\dfrac{k_c[B_2]k_r}{k_1[B_2]\{k_d[A_2]+k_c[B_2]\}}\right]},$$

les symboles k représentant les constantes de vitesse des étapes élémentaires mises en jeu et les lettres entre crochets les concentrations des espèces moléculaires qui y sont impliquées.

Une telle hypothèse peut, toutefois, n'être pas toujours fondée.

C'est ainsi qu'à l'occasion d'une étude récente [13], il est apparu indispensable de ne pas méconnaître *l'influence, sur l'évolution réactionnelle globale, d'un processus d'initiation au cours duquel les complexes de chimisorption n'atteindraient pas, sans un certain délai, leur concentration d'équilibre.*

L'étude mathématique tenant compte de ce point de vue permet de définir deux considérations essentielles au plan de l'analyse cinétique de la réaction :

1° La séquence initiale, *hétérogène*, peut être considérée, selon le formalisme des réactions en chaînes linéaires, comme une réaction dont l'évolution est définie par la relation suivante pour la concentration des complexes de chimisorption :

$$\text{(II)} \qquad [\Sigma A] = \frac{k_a[A_2]^{1/2}\Sigma_0}{k_a[A_2]^{1/2}+k_b+k_c[B_2]+k_d[A_2]}\left[1-e^{-(k_a[A_2]^{1/2}+k_b+k_c[B_2]+k_d[A_2])\,t}\right],$$

Σ_0 représentant la quantité totale de sites « potentiels » de la paroi.

2° Le développement de cette séquence est *conjugué* à celui de la réaction *homogène* qui en découle, et la période d'induction précédant l'atteinte de l'état stationnaire de vitesse relève, en conséquence, d'une cinétique plus complexe :

$$\text{(III)} \qquad \tau = \frac{1}{k_a[A_2]^{1/2}+k_b+k_c[B_2]+k_d[A_2]} + \frac{1}{2k_2[A_2]} + \frac{k_1[B_2]}{k_2[A_2]k_r} + \frac{1}{k_r\left[1+\dfrac{k_c[B_2]k_r}{k_1[B_2]\{k_d[A_2]+k_c[B_2]\}}\right]}.$$

L'examen de cette expression révèle une différence fondamentale par rapport à l'expression (I) : alors que les trois derniers termes sont relatifs à l'évolution des concentrations en porteurs de chaînes ($A^{\bullet}$ et $B^{\bullet}$) dans la phase gazeuse, *le premier reflète exclusivement l'évolution de la concentration des complexes de chimisorption* Σ A.

L'incidence de ce terme sur la cinétique globale de la période d'induction doit permettre, de par les coefficients de température qui peuvent lui être attribués, d'opter ou non pour le caractère évolutif de la concentration des complexes de chimisorption au cours des processus d'initiation hétérogène des mécanismes en chaînes.

A la comparer à la fonction « vitesse en état stationnaire », dont l'expression, précisons-le, est *unique dans les deux hypothèses envisagées, la fonction « période d'induction » offre, dans le cas présent, un intérêt déterminant* pour l'analyse des divers processus intervenant concurremment dans le développement d'un mécanisme réactionnel.

Une étude récente ([14]) de l'échange isotopique entre l'hydrogène et le deutérium dans un réacteur en silice a permis de mettre en valeur cette conception d'une réaction hétérohomogène selon l'interaction entre deux mécanismes évoluant simultanément jusqu'à l'atteinte d'états quasi-stationnaires interdépendants.

L'intérêt de cette tentative nous paraît devoir être souligné en raison du fait que, outre son caractère pyrolytique, la réaction précitée peut s'identifier au processus de génération hétérogène des atomes d'hydrogène dans la combustion de l'hydrogène. On ne saurait exclure, en conséquence, les possibilités de généralisation d'une telle conception des processus d'initiation hétérogène dans les mécanismes radicalaires en chaînes.

(*) Séance du 6 octobre 1975.

([1]) S. W. Benson, *The Foundations of Chemical Kinetics*, MacGraw Hill Book Company, 1960.
([2]) P. Barret, *Cinétique hétérogène*, Gauthier-Villars, Paris, 1973.
([3]) K. J. Laidler, *Chemical Kinetics*, 1951.
([4]) R. J. Mikovsky, M. Boudart et H. S. Taylor, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 3814.
([5]) F. Cusin et H. James, *J. Chim. Phys.*, 59, 1962, p. 454.
([6]) F. Cusin et H. James, *J. Chim. Phys.*, 58, 1961, p. 162.
([7]) C. Lalo-Kourilsky, *Thèse R.I.F.P.*, n° 11, XIX, 1964.
([8]) F. Gaillard-Cusin et H. James, *J. Chim. Phys.*, 70, 1973, p. 514.
([9]) F. Lhote, D.E.S., Paris, 1961.
([10]) F. Gaillard-Cusin et H. James, *J. Chim. Phys.*, 63, 1966, p. 379.
([11]) F. Gaillard-Cusin, C. Lalo-Kourilsky, H. James et J. C. Boettner, *J. Chim. Phys.*, 66, 1969, p. 1995.
([12]) J. Jeanjean, F. Gaillard et H. James, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, n° 3-4, 1975, p. 432.
([13]) C. Marteau, *Thèse Doct. 3e Cycle*, Orléans, 1975.
([14]) C. Marteau, F. Gaillard-Cusin et H. James, *J. Chim. Phys.* (à paraître).

Centre de Recherches
sur la Chimie de la Combustion
et des Hautes Températures,
45045 *Orléans Cedex.*

CHIMIE DE COORDINATION. — *Préparation et étude d'un chélate cuivre-glutathion du type* (Cu_2L^+). Note (*) de Mme **Marylène Petit**, MM. **Louis Abello** et **Gérard Lapluye**, présentée par M. Paul Laffitte.

Les auteurs étudient par spectrométrie visible une série de solutions où la somme des concentrations en métal et coordinat est constante, leur rapport étant variable. Il apparaît plusieurs *complexes dont un précipite; il est isolé et analysé.*

Au cours de l'étude des mélanges cuivre II-glutathion [(1), (2)] nous avons montré l'existence de plusieurs complexes et analysé deux composés de rapport métal/coordinat égal à l'unité. Dans la première série de solutions (1) les concentrations respectives des

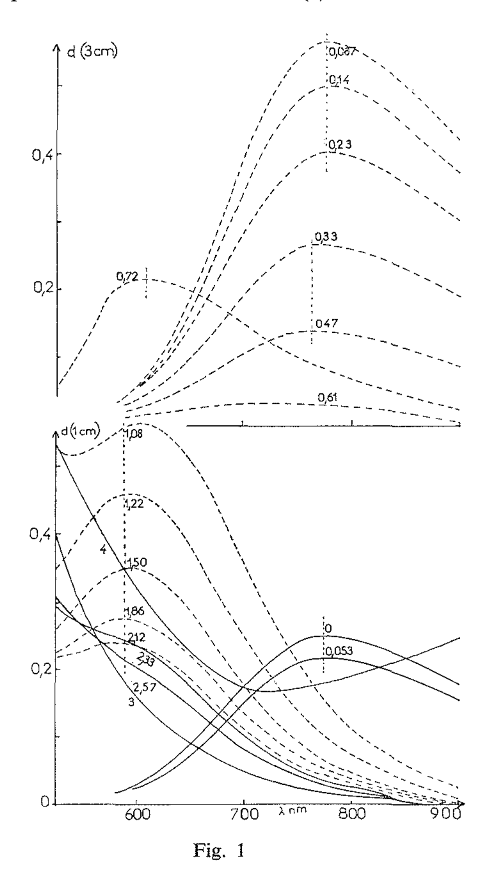


Fig. 1

deux constituants étaient maintenues constantes, leur rapport était unitaire et le pH variait par additions de soude. Un composé solide α a été isolé et analysé (2). Dans la deuxième série la concentration [L^{3-}] en glutathion totalement ionisé était fixe, la concentration

$[Cu^{2+}]$ en métal variait et le pH était maintenu à une valeur constante. Un composé δ soluble a été étudié par des méthodes spectrales.

Afin de faire apparaître d'autres types de complexes nous avons préparé une nouvelle série de 38 solutions selon la méthode de Job [3]. Dans ces mélanges la concentration totale $[Cu^{2+}]+[L^{3-}]$ est toujours 2.10^{-2} M; on part d'une solution de chlorure cuivrique 2.10^{-2} M et d'une solution de glutathion 2.10^{-2} M neutralisé par la soude. Dès la mise en contact des réactifs les mélanges dont le rapport $[L^{3-}]/[Cu^{2+}]$ est compris entre 0,053 et 0,54 présentent un précipité bleu clair; la solution surnageante est également bleu clair.

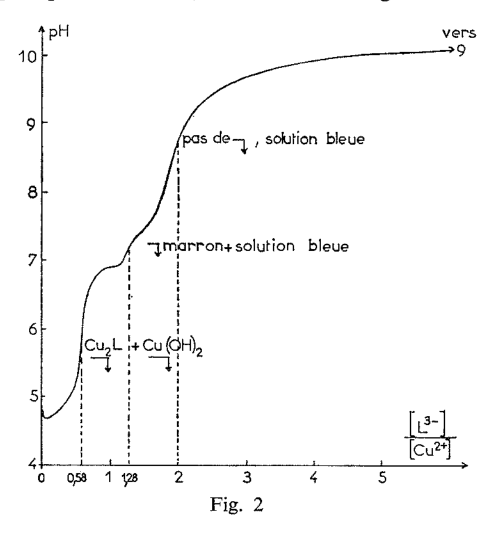


Fig. 2

Après trois semaines, pour les rapports compris entre 0,61 et 0,82, outre le précipité bleu clair apparaît un précipité vert d'hydroxyde cuivrique. Pour les rapports allant de 0,82 à 1,86 le précipité bleu a disparu, le vert reste en équilibre avec une solution vert foncé. Pour les rapports de 2,12 à 4 le précipité vert disparaît et la solution est marron vert. Enfin pour les rapports élevés (4,54 à 9) la solution est marron et on a un précipité brun verdâtre.

Après cinq semaines, les flacons de rapport compris entre 0,67 et 0,92 présentent une solution bleu clair et un mélange de deux précipités; l'un vert et l'autre bleu. A partir du rapport 1,5 les solutions sont bleu foncé et il n'y a pas de précipité. Dans la zone intermédiaire, entre 0,92 et 1,38, les colorations des solutions varient du vert au bleu tandis que les précipités passent du vert au marron avant de disparaître. Les spectres des solutions surnageantes à l'équilibre (après cinq semaines) sont représentés sur la figure 1 et les pH sur la figure 2.

L'étude de ces courbes et les observations visuelles permettent d'avancer les hypothèses suivantes :

Lorsque la concentration en L^{3-} est faible, il se forme un composé A peu soluble qui précipite; les spectres des solutions surnageantes présentent un maximum d'absorption à 775 nm correspondant à l'ion Cu^{2+} en solution aqueuse (flacon O). A partir du rapport 0,33 on observe un déplacement du maximum, qui laisse supposer qu'en plus du complexe A peu soluble, il se forme un autre composé soluble B dont le maximum d'absorption se situe vers 600 nm. Par la suite cette bande centrée à 600 nm décroît et disparaît, ce qui semble indiquer que le composé B se transforme en un composé C.

Après le point de rapport 3 et jusqu'à rapport 6 les spectres présentent une nouvelle zone d'absorption qui semble correspondre à l'apparition d'un nouveau complexe **D**.

L'interprétation de l'ensemble de ces résultats est rendue difficile par le fait qu'en solution on a toujours en équilibre deux complexes, du glutathion non complexé et du cuivre libre. Aussi nous sommes-nous limités à la détermination de la composition du complexe A peu soluble, donc facilement isolable.

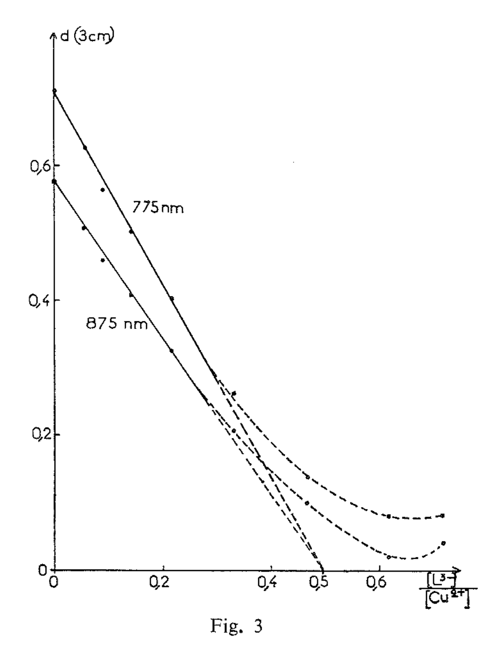


Fig. 3

Supposons que la totalité de L^{3-} réagisse sur le cuivre et précipite sous forme de Cu_xL. Si C_1 est la concentration en cuivre introduit et C_2 la concentration en L^{3-} introduit, il reste dans la solution surnageante du cuivre libre en concentration $(C_1 - x\,C_2)$.

D'où

$$C_2 = \frac{C_1 - [Cu^{2+}]\,\text{libre}}{x}.$$

Lorsque $[Cu^{2+}]$ libre = 0 la densité optique « d » est égale à 0; or

$$\frac{[L^{3-}]}{[Cu^{2+}]} = \frac{C_2}{C_1} = \frac{C_1 - [Cu^{2+}]\,\text{libre}}{x\,C_1} = \frac{1}{x}\left[1 - \frac{[Cu^{2+}]\,\text{libre}}{C_1}\right]$$

Si $[Cu^{2+}]$ libre = 0, $[L^{3-}]/[Cu^{2+}] = 1/x$ et l'intersection de la courbe $d = f$ $([L^{3-}]/[Cu^{2+}])$ avec l'axe des abscisses est située au point de valeur $1/x$. La figure 3 représente ces courbes aux longueurs d'ondes 775 et 875 nm qui se coupent sur l'axe des abscisses pour $[L^{3-}]/[Cu^{2+}] = 0,5$. Le précipité paraît alors constitué par un composé de formule brute :

$C_{10}N_3SCu_2H_yO_z$ qui correspond à N/C = 0,30, S/C = 0,10 et Cu/C = 0,20. Cette formule est confirmée par le dosage des éléments dans les cristaux du complexe A qui fournit les rapports atomiques N/C = 0,30, S/C = 0,12 et Cu/C = 0,17.

Comme il a déjà été signalé [1] la complexation du cuivre par le glutathion dépend étroitement des conditions opératoires. Il est difficile de comparer ces résultats à ceux obtenus par Pasquier et coll. [4] qui solubilisaient de l'hydroxyde de cuivre dans des solutions de glutathion à différents pH. En particulier, nous n'avons pas observé les précipités sous forme d'aiguilles blanches signalés par ces auteurs comme étant un composé glutathion-cuivre I.

Erratum. — Dans le mémoire de référence 1 *intervertir figures* 2 *et* 3.

(*) Séance du 29 septembre 1975.

(1) M. Petit, L. Abello et G. Lapluye, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 255.
(2) M. Petit, L. Abello et G. Lapluye, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 359.
(3) P. Job, *Anal. Chim.*, 9, 1928, p. 113.
(4) F. Pasquier, J. Lessiau et M. Macheboeuf, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 32, 1950, p. 389.

Laboratoire de Chimie physique,
Université Paris VII,
2, *place Jussieu,*
75221 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE MINÉRALE. – *Sur la préparation de verres de thorine.*

Note (*) de M. **Michel Guymont**, présentée par M. Georges Chaudron.

Au cours de certaines expériences effectuées sur de l'oxyde de thorium précipité dans le but de le faire cristalliser (1), on a obtenu de petits morceaux d'un matériau homogène et transparent. L'observation par diffraction des rayons X semble prouver qu'il s'agit d'un corps amorphe. Le fait que ce matériau soit solide, transparent et non cristallin autorise à l'appeler verre.

La précipitation de l'oxyde hydraté de thorium est obtenue par addition rapide d'une solution aqueuse 1 M de $Th(NO_3)_4$ dans une solution d'ammoniaque en excès. Le pH est contrôlé pendant toute l'opération et reste basique (pH $\approx$ 12) évitant ainsi la formation

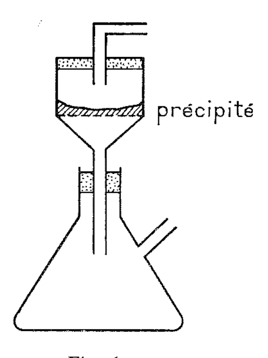


Fig. 1

de sels complexes. Le précipité est ensuite abondamment lavé à l'eau distillée jusqu'à ce que le pH redevienne neutre. L'absence d'ions NO_3^- dans le précipité est testée par la réactions de Griess (2). Les seuls atomes présents en proportion appréciable sont donc Th, O, H.

On laisse ensuite sécher à l'air ambiant sur le verre fritté qui a servi au filtrage de l'eau de rinçage (*fig.* 1).

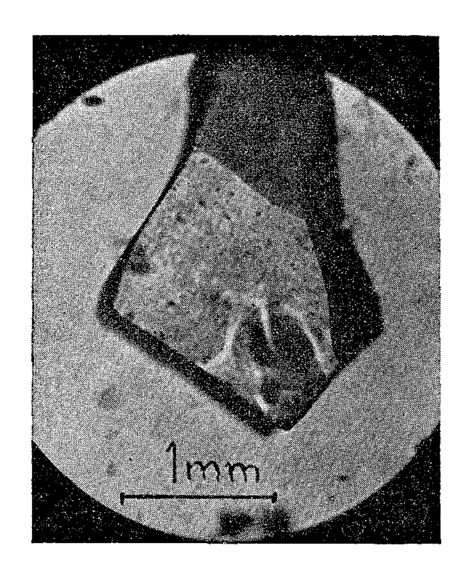
Au bout d'un temps assez long, pouvant aller jusqu'à six mois, les échantillons se forment : le précipité se fractionne en petits grains qui deviennent durs, translucides et finalement transparents.

On a essayé sans aucun succès de raccourcir cette durée de formation par centrifugation. Avec d'autres conditions de séchage (étuvage préalable, lyophilisation, ou pompage en présence de P_2O_5) on n'a pu obtenir que des cailloux ou de la poudre blancs.

Les échantillons les plus représentatifs sont transparents, homogènes et montrent des zones conchoïdales. Les plus grands échantillons obtenus sont de 2 mm de long (*voir* photo).

Certains échantillons sont seulement translucides : ils sont alors parfois légèrement colorés, de blanc à brun-jaune pâle.

Il est difficile de prédire quand le matériau va devenir transparent durant le séchage : il semble néanmoins que les matériaux translucides soient un stade intermédiaire.



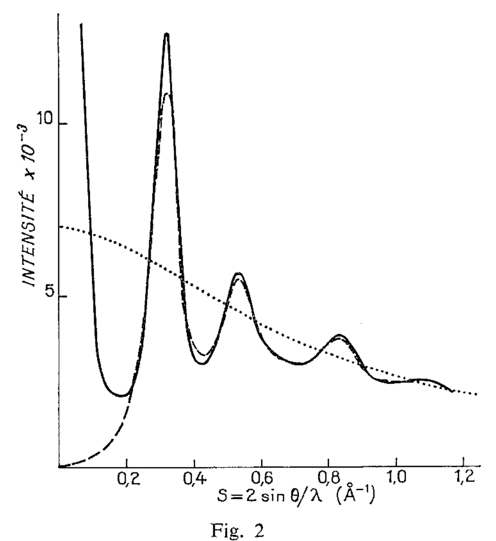


Fig. 2

——— Thorine lyophilisée.
— — — Thorine vitreuse.
. . . . Diffusion cohérente F^2_{Th} du gaz atomique Th (normalisation).

On a effectué la diffraction des rayons X sur certains échantillons transparents, préalablement réduits en poudre. Les spectres ont été faits dans une chambre de Guinier avec le rayonnement CuK_α monochromatisé. Les films ont été ensuite microdensitométrés dans un appareil Joyce-Loebl.

L'allure du spectre est tout à fait semblable à celle du spectre de la thorine précipitée lyophilisée obtenu ailleurs (1). Dans les deux cas on observe des raies très larges caractéristiques des corps amorphes ou microcristallins (*fig.* 2).

Les calculs de la fonction de distribution radiale, déjà effectués sur la thorine précipitée séchée par lyophilisation, ont permis de remonter aux distances Th-Th moyennes qui sont, exceptée la plus courte, toutes différentes des distances dans le cristal ThO_2 (1). Il semble donc bien que les échantillons soient amorphes et non micro-cristallins. Il est par conséquent justifié de parler de « verres de thorine ». D'autres études sont en cours.

(*) Séance du 29 septembre 1975.

(1) M. Guymont, J. Livage et C. Mazières, *Bull. Soc. fr. Min. Crist.*, 96, 1973, p. 161.
(2) G. Charlot, *Analyse quantitative minérale*, Masson, Paris, 1961.

Laboratoire de Cristallographie
et Physique des Matériaux,
Université de Paris XI,
91405 *Orsay.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude des diagrammes d'équilibre de phases des lignes* Au-$SnSe_2$ *et* AuSn-SnSe *du système ternaire* Au-Sn-Se. Note (*) de MM. **Jean-Charles Rouland**, **Charles Souleau** et **Bernard Legendre**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans le cadre de l'étude systématique des diagrammes des systèmes ternaires formés d'éléments appartenant aux groupes I_B, IV_B, VI_B, [(1) à (4)], nous étudions actuellement le système or-étain-sélénium. Nous présentons dans cette Note les diagrammes de phases établis pour deux lignes d'invariance de ce ternaire s'appuyant sur l'or et sur les composés définis binaires à fusion congruente $SnSe_2$, AuSn et SnSe [(5), (6)].

Les diagrammes de phases que nous proposons ont été établis par analyse thermique différentielle, analyse radiocristallographique sur poudres et métallographie. Les trente-six alliages étudiés sont préparés par union directe des éléments Au, Sn, et Se de pureté 5 N

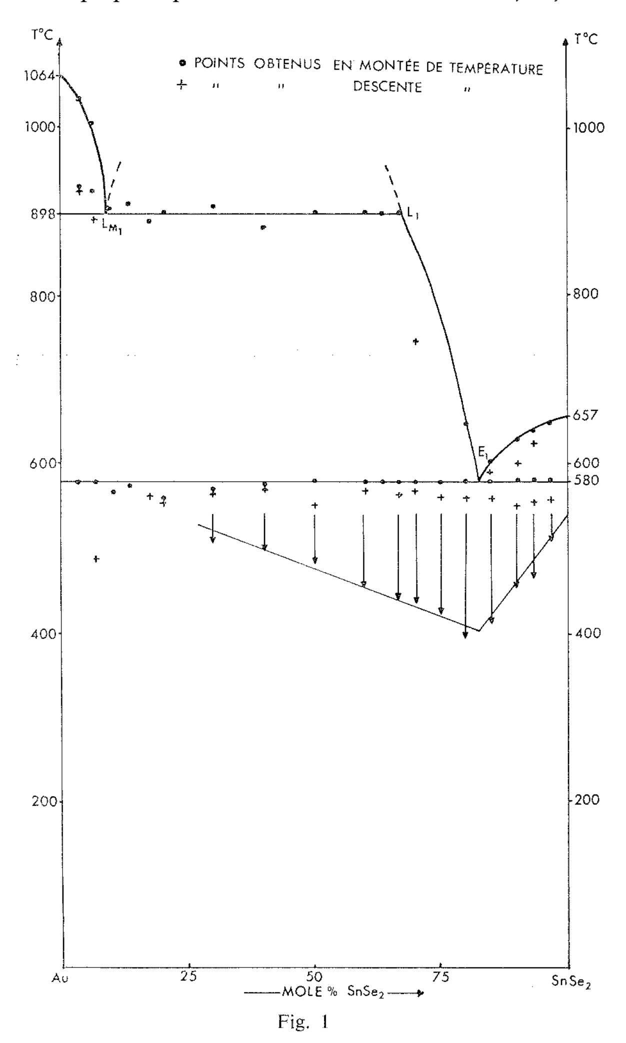


Fig. 1

dans des ampoules de silice vidées d'air (10^{-3} Torr). L'ensemble des échantillons correspondant à un même binaire subit un même traitement thermique par paliers successifs de 200°C par 48 h jusqu'à 1 000°C avant d'être porté 3 h à 1 100°C, puis refroidi par paliers de 100 en 100°C jusqu'à la température ambiante.

La ligne Au-$SnSe_2$ (*fig.* 1) présente deux invariants binaires aux températures de 580 et 898°C. La position de l'eutectique est précisée par la courbe de Tamman et la courbe de liquidus L_1E_1 définie par les accidents thermiques obtenus par ATD en montée et en



Fig. 2

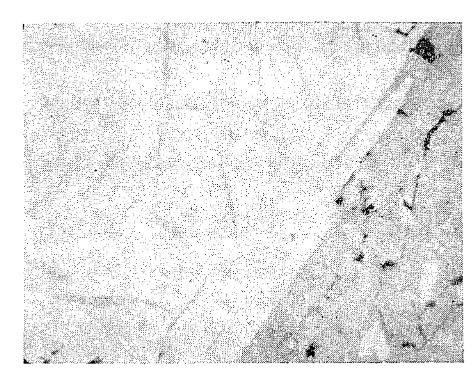


Fig. 4

Fig. 2. — Au (60 moles %) $SnSe_2$ (40 moles %) trempé à 920°C (G×760).
Fig. 4. — AuSn (66,6 moles %) SnSe (33,3 moles %) trempé à 900°C (G×480).

descente de température à la vitesse de 5°C/mn^{-1}. Cet eutectique a la composition suivante (moles pour cent) :

Au : 18 % $SnSe_2$: 82 % (580°C).

Soit

Au : 18 %, Sn : 27,3 %, Se : 54,6 %.

L'invariant à 898°C correspond à la réaction monotectique :

$$L_1 + Au \rightleftarrows L_{M_1} \quad (898°C)$$

La composition de ce monotectique est (moles %) :

Au : 91,7 %, $SnSe_2$: 8,3 %.

Soit

Au : 91,7 %, Sn : 2,76 %, Se : 5,53 %.

Le phénomène de démixtion est mis en évidence par trempe de l'alliage de composition : Au : 60 moles %, $SnSe_2$: 40 moles % à la température de 920°C à l'aide d'un dispositif de trempe rapide décrit dans une précédente publication (1). L'examen métallographique de cet alliage (*fig.* 2) met en évidence deux domaines diphasés : un domaine riche en or (clair) et pauvre en $SnSe_2$ (sombre) et un domaine pauvre en or et riche en $SnSe_2$. On note

que les deux domaines sont séparés par un film d'or. Le même alliage, refroidi lentement à la vitesse de 2°C/mn^{-1}, examiné par métallographie et analyse radiocristallographique sur poudres montre seulement deux phases : Au et $SnSe_2$.

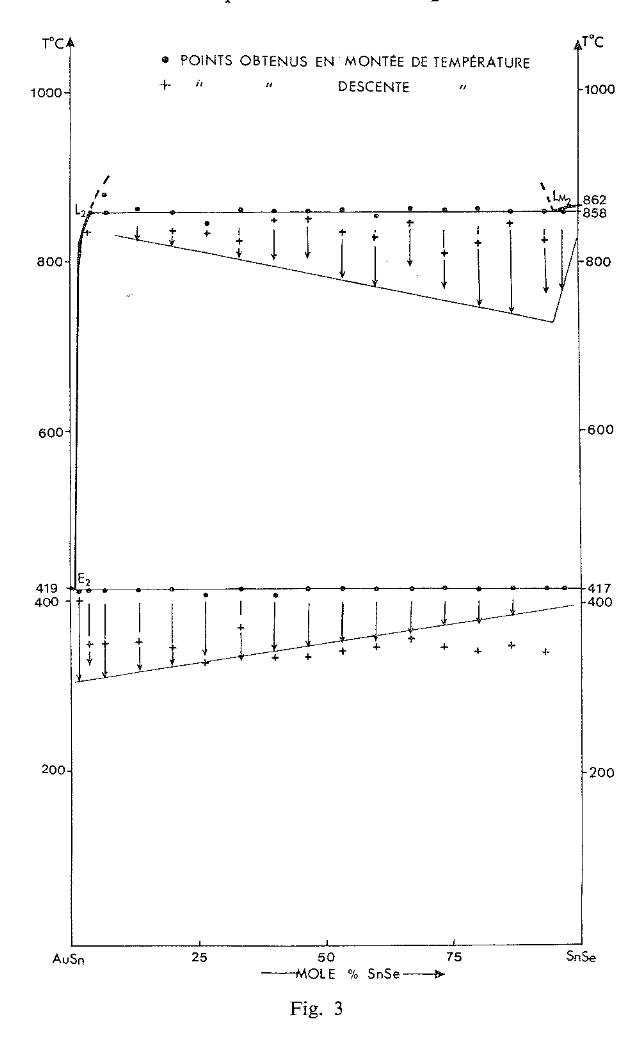


Fig. 3

La ligne AuSn-SnSe (*fig.* 3) présente également deux invariants aux températures de 417 et 858°C. L'invariant à 417°C correspond à un eutectique très riche en AuSn :

AuSn : 98,3 moles %, SnSe : 1,6 moles %.

Soit

Au 49,16 %, Sn : 50 %, Se : 0,83 %.

La réaction eutectique est la suivante :

$$AuSn + SnSe \rightleftarrows L_{E_2} \quad (417°C).$$

La position de cet eutectique est donnée par la courbe de liquidus L_2E_2 et confirmée par la courbe de Tamman.

L'invariant à 858°C correspond à la réaction monotectique :

$$L_2 + SnSe \rightleftarrows L_{M_2} (858°C)$$

La position du point monotectique est donnée par la courbe de Tamman correspondant à cette réaction, soit en moles % :

AuSn : 5 %, SnSe : 95 %,

ou

Au : 2,5 %, Sn : 50 %, Se : 47,5 %.

La figure 4 montre un cliché métallographique d'un alliage à 66,6 moles % en AuSn et 33,3 moles % en SnSe trempé à 900°C, où l'on peut voir le phénomène de démixtion : il existe deux domaines, l'un riche en SnSe (sombre), l'autre riche en AuSn (clair). Les examens métallographiques et radiocristallographiques pratiqués sur le même alliage lentement refroidi à la vitesse de $2°C/mn^{-1}$ montrent qu'il n'existe que deux phases (AuSn et SnSe) à la température ambiante.

L'étude complète du ternaire Au-Sn-Se se poursuit, les deux lignes que nous venons de décrire y jouent le rôle de quasi-binaire.

(*) Séance du 29 septembre 1975.

(1) B. LEGENDRE et C. SOULEAU, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 469.
(2) B. LEGENDRE et C. SOULEAU, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 473.
(3) B. LEGENDRE, C. SOULEAU et J.-C. ROULAND, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 805.
(4) B. LEGENDRE, R. CEOLIN et C. SOULEAU, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).
(5) M. HANSEN et K. ANDERKO, *Const. of Binary Alloys*, McGraw Hill, 1958, p. 1187.
(6) M. HANSEN et K. ANDERKO, *Const. of Binary Alloys*, McGraw Hill, 1958, p. 233.

Laboratoire de Chimie minérale,
U.E.R. des Sciences pharmaceutiques et biologiques
de l'Université Paris-Sud,
rue Jean-Baptiste-Clément,
92290 *Châtenay-Malabry.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation d'acide oléique et de trioléine de très haute pureté.* Note (*) de MM. **André Bonfand** et **Maurice Naudet**, présentée par M. Georges Champetier.

De l'acide oléique, préparé par les voies classiques et renfermant environ 1 % d'acide linoléique, est traité, en solution aqueuse tamponnée, par la lipoxydase du Soja. Après méthylation ménagée par le sulfate de méthyle, le produit réactionnel est chromatographié sur un adsorbant convenable, puis saponifié à froid. L'acide oléique obtenu est dépourvu d'acide linoléique et de produits d'altération thermo-oxydative.

Du chlorure d'oléyle préparé par action du chlorure de thionyle, suivie d'une distillation instantanée, est opposé à 0°C au sein du mélange pyridine/hexane à du glycérol. Après purification par chromatographie d'adsorption, la trioléine obtenue ne contient ni acides gras libres, ni glycérides partiels, ni produits d'altération thermo-oxydative.

De nombreuses recherches aussi bien d'ordre physique que d'ordre chimique impliquent la mise en œuvre de substrats de très haute pureté. C'est en particulier le cas de toutes les recherches fondamentales relatives à l'altération thermo-oxydative des corps gras.

Les acides gras, leurs esters de monoalcools, et leurs glycérides obtenus par les techniques courantes, renferment des constituants mineurs ou des impuretés, qui peuvent être mis en évidence par les techniques chromatographiques modernes. Il convient par suite de développer de nouvelles méthodes de préparation et de synthèse des acides gras et de leurs esters permettant l'obtention des quantités désirées de produits de très haute pureté.

La présente Note rapporte les résultats que nous avons obtenus dans le cas de l'acide oléique (acide octadécène 9 *cis* oïque) et de la trioléine (trioctadécène 9 *cis* oyle glycérol).

Acide oléique. — La synthèse univoque de l'acide oléique et des autres isomères octadécénoïques a été réalisée selon divers schémas [(1), (2), (3)]; quelle que soit la voie retenue, elle est relativement longue, les intermédiaires sont nombreux et les rendements peu élevés. Il est beaucoup plus courant et surtout beaucoup plus aisé d'isoler l'acide oléique de corps gras naturels convenablement choisis — huile d'Olive en particulier. Les méthodes classiques [(4), (5)] recourent à des fractionnements répétés par distillation sous pression réduite des esters méthyliques et par cristallisation des acides gras à basse température à partir de solutions dans des solvants convenables. L'acide oléique peut ainsi couramment être obtenu avec une pureté de 98,5 à 99,5 % satisfaisante pour la plupart des usages auxquels il est destiné. Un tel acide, en général exempt d'isomères *trans*, renferme néanmoins de 0,1 à 0,5 % d'acide palmitique et de 0,3 à 1 % d'acide linoléique.

L'élimination quasi totale de l'acide palmitique pose peu de problèmes si on dispose d'une colonne à distiller suffisamment efficace; celle de l'acide linoléique, de loin le plus gênant, est quasi impossible par cristallisation fractionnée. Une purification supplémentaire est donc nécessaire; elle a été recherchée et obtenue dans les conditions ci-dessous.

Il est connu [(6), (7)] que les lipoxydases (EC 1.13.1.13) contenues en particulier dans la graine de Soja, oxydent spécifiquement l'acide linoléique — acide octadécadiène-9 *cis* 12 *cis* oïque — sans attaquer l'acide oléique; l'acide linoléique est transformé principalement en l'hydroperoxyde 13, diène-9.11 souillé d'environ 10 % de l'hydroperoxyde 9, diène-10.12.

On peut transformer la totalité de l'acide linoléique, présent dans de l'acide oléique à 98,5 %, en hydroperoxyde, en faisant barboter pendant un temps convenable de l'air dans une solution aqueuse, et convenablement tamponnée, de savon alcalin et de lipoxydase (solution à 2 % de savon, maintenue à pH 9 par un tampon chlorure d'ammonium/ammoniaque M, et renfermant 3 unités de lipoxydase par millilitre de solution ([8]).

A l'état d'esters méthyliques, les hydroperoxydes ou éventuellement leurs produits d'évolution spontanée sont nettement plus polaires que l'oléate de méthyle, dont ils peuvent être séparés par chromatographie d'adsorption sur « Florisil ». Le mode de préparation des esters méthyliques doit éviter la transformation en produits apolaires des hydroperoxydes. Seule une méthylation à froid par le sulfate de méthyle, décrite par Graille et Naudet ([9]), répond à cet impératif. L'éluat apolaire de la colonne de « Florisil » est finalement saponifié à froid par la potasse méthanolique diluée.

On peut par cette technique obtenir de l'acide oléique renfermant des quantités d'acide linoléique indécelables par CPG.

TRIOLÉINE. — La méthode de Wheeler et coll. ([10]) est la voie classique de synthèse de la trioléine au laboratoire. Du glycérol anhydre et un léger excès d'acide oléique sont chauffés, sous courant d'azote pour entraîner l'eau formée, à 135°C pendant 5 à 6 h en présence de 0,5 % d'acide *p*-toluène sulfonique; les acides gras en excès en fin de réaction sont éliminés par lavage alcalin.

L'indice de peroxyde d'une telle trioléine est nul, mais elle renferme environ 3 à 4 % de produits d'altération thermo-oxydative (acides oxydés et acides dimères) dosables par CCM selon Naudet et Biasini ([11]). Les purifications, principalement par chromatographie d'adsorption sur alumine ou sur « Florisil », sont longues et peu efficaces, et leur rendement est mauvais. Après perte de plus de 50 % du produit initial, la trioléine renferme encore 0,3 à 0,5 % de composés d'altération thermo-oxydative — probablement des dimères provenant de polymérisation intramoléculaire.

L'acylation à froid par un chlorure d'acide, couramment utilisée pour la synthèse de glycérides mixtes ([12]), paraît pouvoir *a priori* conduire à une trioléine de meilleure qualité, si la préparation du chlorure d'oléyle peut se faire sans trop d'altérations.

L'action sur l'acide oléique du chlorure de thionyle à l'ébullition, suivie d'une purification par distillation instantanée, selon Bauer ([13]), permet d'obtenir avec un rendement de 60 % un chlorure d'acide ne renfermant pas plus de produits d'altération thermo-oxydative que l'acide oléique mis en œuvre ($\leqq$ 0,1 %).

Ce chlorure d'acide (3,2 M) est ensuite opposé à 0°C au sein du mélange pyridine/hexane — 1/1 — v/v à du glycérol (1 M) fraîchement distillé. Le produit de la réaction isolé est finalement purifié par chromatographie d'adsorption sur « Florisil » avec élution par de l'hexane pour le débarrasser des acides gras libres et des glycérides partiels qu'il renferme. La trioléine obtenue ne renferme que des traces indosables de produits d'altération thermo-oxydative.

En conclusion, la combinaison des deux méthodes décrites permet d'obtenir, par quantités de l'ordre de 20 à 25 g, une trioléine rigoureusement exempte d'acide linoléique et de produits d'altération thermo-oxydative, parfaitement adaptée à l'étude de phénomènes d'auto-oxydation.

(*) Séance du 6 octobre 1975.

(1) W. F. Huber, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 2730.
(2) F. D. Gunstone et I. A. Ismail, *Chem. Phys. Lipids*, 1, 1967, p. 209.
(3) L. D. Bergelson et M. M. Schemjakin, *Angew. Chem.*, 76, 1964, p. 113.
(4) E. Ucciani, *Thèse Sciences*, Marseille, 1962, p. 21.
(5) E. Fedeli, F. Camurati et A. Lanzani, *Riv. Ital. Sost. Grasse*, 46, 1969, p. 514.
(6) J. MacGee, *Anal. Chem.*, 31, 1959, p. 298.
(7) O. S. Privett, C. Nickell, W. O. Lundberg et P. D. Boyer, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 32, 1955, p. 505.
(8) Collaboration technique de Mme R. Pavone pour la partie expérimentale.
(9) J. Graille, F. Bédié et M. Naudet, *Rev. Fr. Corps Gras*, 18, 1971, p. 537.
(10) H. Wheeler, R. W. Riemenschneider et E. Sando, *J. Biol. Chem.*, 132, 1940, p. 68.
(11) M. Naudet et S. Biasini, *Rev. Fr. Corps Gras*, 19, 1972, p. 307.
(12) E. Baer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 5530.
(13) S. T. Bauer, *Oil and Soap*, 23, 1946, p. 1.

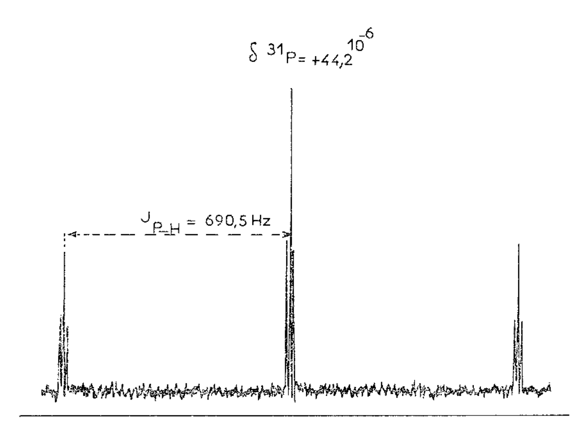
Université d'Aix-Marseille III,
Faculté des Sciences et Techniques,
Laboratoire de Chimie des Corps Gras,
place Victor-Hugo,
13331 *Marseille Cedex* 3.

CHIMIE ORGANO-MINÉRALE. — *Sur quelques réactions du dinéopentoxyphosphanne.*

Note (*) de MM. **Wojciech Stec, Bogdan Uznanski, Douraid Houalla** et **Robert Wolf**, présentée par M. Fernand Gallais.

Le méthanol réagit sur le dinéopentoxyphosphanne en donnant une réaction de transestérification. Dans les mêmes conditions, l'action du pinacol conduit à un phosphoranne cyclique.

La grande réactivité des dialcoxyphosphanes $(RO)_2P-H$, dont la préparation est relativement récente [(1) à (4)], est essentiellement due à la labilité de la liaison P — H. C'est ainsi qu'avec les aldéhydes et les cétones, Lutsenko et coll. ont montré que le groupement P — H se fixe sur la double liaison C=O (5). Nous nous proposons ici d'étudier



Spectre de résonance magnétique nucléaire de ^{31}P
du mélange de pinacol et de dinéopentoxyphosphanne.

le comportement d'un nouveau dialcoxyphosphanne, le dinéopentoxyphosphanne, en présence d'alcool ou de glycol. En effet, deux réactions, conservant le groupement P — H peuvent être envisagées :

1° Transestérification :

$$(RO)_2P-H+R'OH \rightarrow (RO)(R'O)P-H+ROH.$$

2° Addition conduisant à un phosphoranne :

$$(RO)_2P-H+R'OH \rightarrow (RO)_2(R'O)PH_2$$

comparable à celle qui a été observée entre le méthanol et certains fluorophosphannes [(6), (7)].

1° Le dinéopentoxyphosphanne $[(CH_3)_3-C-CH_2O]_2P-H$ ou $(NeoO)_2P-H$ [1] a été obtenu, avec un rendement de 35 % par réduction du dinéopentoxychlorophosphanne $(NeoO)_2P-Cl$, selon [3]. $É_{18}$ 98°C, $\delta^{31}P = -162_5.10^{-6}$ (référence externe H_3PO_4) $^1J_{P-H} = 200$ Hz. En résonance magnétique protonique les paramètres sont les suivants : $\delta^1H-P = 6{,}89.10^{-6}$, $^1J_{H-P} = 198{,}4$ Hz. Les protons méthyléniques OCH_2 constituent la partie AB d'un système ABX (X = P) : $\delta A = 3{,}67.10^{-6}$, $\delta B = 3{,}31.10^{-6}$, $J_{AB} = -9{,}7$ Hz, $J_{AX} = \pm\ 5{,}7$ Hz, $J_{BX} = \pm\ 6{,}5$ Hz $\delta\ (CH_3)_3C = 0{,}90.10^{-6}$. La pureté du produit a été vérifiée d'une façon indirecte. En effet, compte tenu de sa trop grande réactivité, il n'a pas été possible d'en effectuer l'analyse élémentaire. L'addition de sélénium nous a permis d'obtenir $(NeoO)_2PH(Se)$ $\delta^{31}P = -74{,}4.10^{-6}$ $(H_3PO_4)^1J_{P-H} = 630$ Hz pour lequel les résultats d'analyse élémentaire et de spectrographie de masse ont été satisfaisants.

II. — Action du méthanol. — Des quantités équimoléculaires de méthanol et de dinéopentoxyphosphanne ont été mélangées dans un tube de RMN, en utilisant la technique de ligne à vide. L'analyse des spectres de résonance magnétique nucléaire (^{31}P et ^1H) montre que la réaction est achevée très rapidement, pratiquement dès la mise en solution. A l'équilibre le mélange réactionnel contient, en plus du produit de départ, deux nouvelles espèces phosphorées dont les paramètres indiquent clairement qu'elles appartiennent à la même famille que le dinéopentoxyphosphanne (*voir* tableau). Le diméthoxyphosphanne (composé 3) a été identifié par comparaison avec celui décrit par Centofanti qui avait obtenu ce composé par une voie différente [8]. La recherche, même à basse température (−80°C) d'une entité contenant un atome de phosphore pentacoordoné résultant du processus [2] a été négative. La redistribution des restes méthoxy et néopentoxy, autour de l'atome de phosphore ne peut résulter que d'une réaction de transestérification du dinéopentoxyphosphanne par le méthanol.

Tableau

Composé	Composition du mélange à l'équilibre	$10^6.\delta\ ^{31}P$ (H^3PO_4 réf. externe)	J_{H-P} (Hz)	$10^6.\delta_{H-P}$ (T.M.S. réf. interne)
1 $(NeoO)_2P-H$	54,5 %	-162_5	198_8	$6{,}86_3$
2 (NeoO) (MeO)P−H	38,4 %	-164_5	198_8	$6{,}80_6$
3 $(MeO)_2P-H$	7,1	-168_5	198_9	$6{,}75_2$

III. Action du pinacol. — Dans les mêmes conditions, l'action du pinacol conduit à un résultat très différent. Alors qu'une réaction de double transestérification aurait conduit à l'hydrogéno-2 tétraméthyl-4.4.5.5 dioxa−2.3 phospholanne (O, O) P−H, l'examen du spectre de résonance magnétique nucléaire de ^{31}P montre qu'il n'en a rien été. En effet, le signal de résonance du produit de départ a complètement disparu et a été remplacé par un triplet de triplets centré sur $\delta^{31}P = +44{,}2.10^{-6}$ qui est le domaine de résonance des noyaux de phosphore pentacoordoné. L'allure triplet du signal avec un couplage de 690,5 Hz montre que le noyau de phosphore est directement lié à deux protons équivalents. La structure fine de chaque branche (triplet avec un écart de 10 Hz)

indique l'existence d'un autre couplage avec deux autres protons équivalents (*fig* 1). Après irradiation totale du proton, le spectre se réduit à un singulet centré sur $\delta^{31}P = +44{,}2.10^{-6}$. Ces données nous autorisent à proposer pour le composé formé la formule **4** ci-dessous :

```
  \ /---O
   X    |
    \   |  .·H
     O--P<
        | ▸H
        |
       OCH2-C-(CH3)3
             4
```

Le spectre de résonance magnétique protonique est parfaitement compatible avec cette proposition. Nous y relevons, en effet, les signaux suivants : $\delta H-P = 6{,}82_3.10^{-6}$, ${}^1J_{H-P} = 690_8$ Hz (2H), δOH (NeoOH) $= 3{,}93.10^{-6}$ (1 H), $\delta OC\underline{H}_2$ (NeoOH) $= 3{,}19.10^{-6}$ (2H), $\delta C\underline{H}_2OP = 3{,}10.10^{-6}$, ${}^3JH_2C-O-P = 10$ Hz(2H), $\delta(CH_3)_3C$(NeoOH) $= 1{,}11.10^{-6}$ (9H), $\delta(\underline{CH}_3)_3-C-CH_2O-P = 0{,}86.10^{-6}$ (9H), $\delta(CH_3)_2C = 0{,}88.10^{-6}$ (12 H) qui révèlent, en outre la présence de la molécule de néopentanol nécessaire à l'équilibre de la réaction.

Nous pensons que ces deux résultats, quoique différents, peuvent relever d'un même mécanisme. Par comparaison avec les réactions d'addition du méthanol sur les fluorophosphannes signalées plus haut, nous pouvons envisager, pour l'action du méthanol, la formation de l'intermédiaire suivant $(NeoO)_2(MeO)PH_2$ dont la décomposition, avec départ de néopentanol, peut donner la réaction de transestérification observée :

$$MeOH+(NeoO)_2P-H \rightarrow (NeoO)_2(MeO)PH_2 \rightarrow NeoOH+(NeoO)(MeO)P-H$$

Avec le pinacol, la même réaction d'addition fournit l'intermédiaire suivant :

```
NeoO\   H     CH3  CH3
     \  |     |    |
        P-O-C----C-OH
     /  |     |    |
NeoO/   H     CH3  CH3
```

pour lequel le départ de néopentanol est accompagné simultanément par la fermeture de la chaîne pinacolique. Cette dernière cyclisation est d'autant plus facile que les atomes de carbone sont substitués. A notre connaissance, le composé **4** est le premier phosphoranne cyclique possédant deux atomes d'hydrogène directement liés au phosphore.

M. le Professeur Michalski a porté un intérêt à ce travail, et le Docteur J. H. Smith (Université de Leicester) a fait des commentaires lors de la lecture du manuscrit.

(*) Séance du 29 septembre 1975.

(1) E. E. Nifanteev et L. M. Matveeva, *Zhur. obshch. Khim.*, 39, 1969, p. 1555.

(2) M. G. Voronkov et L. Z. Marmur, *Zhur. obshch. Khim.*, 40, 1970, p. 2135.

(3) I. F. Lutsenko, M. V. Proskurina et A. A. Borisenko, *Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 193, 1970, p. 828.

(4) I. F. Lutsenko, M. V. Proskurina et A. A. Borisenko, *Zhur. obshch. Khim.*, 41, 1971, p. 553.

(5) I. F. LUTSENKO, M. V. PROSKURINA et N. B. KARLSTED, *Phosphorus*, 3, 1973, p. 55.

(6) G. I. DROZD, S. Z. IVIN, V. N. KULAKOVA et V. V. SHELUCHENKO, *Zhur. obshch. Khim.*, 38, 1968, p. 576.

(7) L. F. CENTOFANTI et R. W. PARRY, *Inorg. Chem.*, 12, (6), 1973, p. 1456.

(8) L. F. CENTOFANTI, *Inorg. Chem.*, 12 (5), 1973, p. 1131.

W. S. et B. U. :

Académie polonaise des Sciences,
Centre des Études moléculaires
et macromoléculaires,
90.362 *Lodz, Boczna* 5, *Pologne.*

D. H. et R. W. :

Équipe de recherche du C.N.R.S. n° 82,
associée à l'Université Paul-Sabatier,
Laboratoire des Hétérocycles du Phosphore
et de l'Azote,
31077 *Toulouse Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse électrochimique de cétones α, β éthyléniques.* Note (*) de MM. **Daniel Lelandais** et **Moncef Chkir**, présentée par M. Henri Normant.

L'oxydation anodique en milieu aqueux de carboxylates β cétoniques conduit, avec de bons rendements, à des cétones α, β éthyléniques linéaires ou cycliques.

La recherche systématique des conditions permettant d'orienter l'oxydation anodique d'ions carboxylates β-cétoniques nous a conduits précédemment à la découverte d'une synthèse électrochimique de γ-dicétones ([1]).

Nous présentons ici une nouvelle orientation de cette réaction vers la synthèse de cétones α, β éthyléniques.

TABLEAU

Anion de départ	Cétone éthylénique		Rendement
$CH_3—CO—C(CH_3)_2—CO_2^-$	$CH_3—CO—C(CH_3)=CH_2$		∼90%
$iP—CO—C(CH_3)_2—CO_2^-$	$iP—CO—C(CH_3)=CH_2$	(3)	∼90%
O, CH_3, CH_3, CO_2^-	O, CH_3, CH_3	(4)	∼55%
O, CH_3, CO_2^-	O, CH_3	(5)	∼80%
O, C_2H_5, CO_2^-	O, C_2H_5	(6)	∼70%
O, $(CH_2)_4—Br$, CO_2^-	O, $(CH_2)_4—Br$ *		∼50%
$CH_3—CO—C—CO_2^-$	$CO—CH_3$	(7)	∼60%

(*) La structure de ce composé est en accord avec les données de l'analyse centésimale et les données spectroscopiques.

Les électrolyses sont effectuées dans une cellule à compartiments séparés. L'anode en platine est portée à un potentiel supérieur à 2,2 V/S.C.E. La densité de courant est voisine de 0,25 A/cm². Le compartiment anodique est rempli d'une solution aqueuse 2 M en ion carboxylate et 2 M en potasse.

Celles-ci sont obtenues avec de bons rendements à partir d'anions de β-cétoacides diversement dialcoylés sur le carbone central.

$$-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{\underset{\wedge}{CH}}{|}}{\overset{|}{C}}-CO_2^- \longrightarrow -\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{\wedge}{\|}}{\overset{|}{C}}$$

Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau. Les rendements donnés sont des rendements en produits isolés. Le mécanisme de la réaction qui a été discuté par ailleurs (2) sera publié ultérieurement.

La réaction électrochimique présentée ici est une bonne méthode de synthèse de cétones α, β éthyléniques particulières. Appliquée au cas des cyclénones, elle donne accès à des composés possédant des substituants variés et portant même des groupes fonctionnels qui en font des précurseurs pour des synthèses ultérieures.

(*) Séance du 15 septembre 1975.

(1) M. Chkir et D. Lelandais, *Chem. Com.*, 1971, p. 1369.

(2) M. Chkir, *Thèse d'État*, Université de Paris VI, 10 juin 1975.

(3) J.-L. Colon et J.-C. Dubin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 1180.

(4) M. Mousseron, R. Jaquier et F. Winternitz, *Comptes rendus*, 234, 1947, p. 1230.

(5) Gaddis et Butz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 69.

(6) M. F. Answell et S. S. Brown, *J. Chem. Soc.*, 1968, p. 2955.

(7) Hawthorn et Robinson, *J. Chem. Soc.*, 1936, p. 763.

Université Pierre-et-Marie-Curie,
Laboratoire de Chimie organique structurale,
Bât. F,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE ORGANIQUE. – *Réexamen de la méthylation des benzamide-oximes en milieu acide faible.* Note (*) de MM. **Henri Gozlan** et **Richard Rips,** présentée par M. Henri Normant.

La méthylation des méthyl-4 et diméthyl-3.4 benzamide-oximes en milieu acide faible (5,6-5,8) ou basique conduit à un mélange de dérivés O-méthylé et O, N-(imino)-diméthylé. Ce dernier composé a été précédemment décrit comme étant une nitrône.

Dans un précédent travail ([1]) nous avons montré que la méthylation de la méthyl-4 benzamide-oxime **1**, en milieu initialement neutre conduit à un mélange de dérivés O-méthylé **2** et N′-méthylé **3**.

Si la réaction est effectuée en présence d'acide, le rendement diminue et la N′-méthylation est plus défavorisée que la O-méthylation ([1]) probablement en raison de la protonation qui a lieu sur l'azote imino N′ [([2]), ([3])].

$R-C(=N-OH)NH_2$	$R-C(=N-OCH_3)NH_2$	$R-C(=N(CH_3)\rightarrow O)NH_2$	$R-C(=NH)N(CH_3)-OCH_3$
1	2	3	4
5	6	7	8

Pour 1, 2, 3, 4 R = CH_3-⟨C₆H₄⟩-

Pour 5, 6, 7, 8 R = CH_3-⟨C₆H₃(CH_3)⟩-

Kanazawa et coll. ([4]) étudiant l'alkylation de la diméthyl-3.4 benzamide-oxime **5** concluaient, au contraire, à une augmentation de la N′ méthylation par diminution du pH. Cette contradiction rendait nécessaire un réexamen de cette réaction avec d'autres moyens d'investigation.

Dans les mêmes conditions que ces auteurs ou en faisant varier divers paramètres mais en restant toujours dans les limites de pH qu'ils avaient préconisées (tableau) nous n'avons pu obtenir **3** mais un mélange de **2** et de **4**.

TABLEAU

Méthylation de la méthyl-4 benzamide-oxime par $SO_4(CH_3)_2$ *dans le mélange tamponné méthanol-eau*

$5,6 < pH < 5,8$

Équivalents de $SO_4(CH_3)_2$	T (°C)	**1** (%) récupérée	**2** (%)	**4** (%)	Divers non méthylés (%)
2	35	0	26	72	0
1	35	42	16	34	4
2 (*)	35	7	21	55	17
2	25	7	21	68	4
2	65	0	25	54	18

(*) Expérience réalisée dans l'éthanol.

L'expérience a été répétée sur **5** sans qu'il soit, là aussi, possible d'obtenir le composé N'-méthylé **7**.

Par ailleurs, il a été vérifié que **3**, synthétisé de manière univoque ([5]), est thermodynamiquement stable et qu'il ne se transforme pas au cours de la réaction étudiée en son isomère **2**.

Kanazawa et ses collaborateurs avaient principalement basé leur argumentation sur la présence de chlorydrate de monométhylamine, obtenu après hydrolyse de **7** et réduction ([4]). Cependant, ce chlorhydrate peut aussi être obtenu à partir de **4** et **8** car la O, N-diméthyl-hydroxylamine formée lors de l'hydrolyse, se coupe par réduction au niveau de la liaison N-O ([6]).

$$\mathbf{3},\ \mathbf{7} \xrightarrow{\text{HCl } 5\%} RCONH_2 + CH_3NHOH,$$

$$\mathbf{4},\ \mathbf{8} \xrightarrow{\text{HCl } 5\%} RCONH_2 + CH_3NHOCH_3,$$

$$CH_3NHOH \xrightarrow{\text{Sn + HCl}} CH_3NH_3^+,\ Cl^- + H_2O,$$

$$CH_3NHOCH_3 \xrightarrow{\text{Sn + HCl}} CH_3NH_3^+,\ Cl^- + CH_3OH.$$

Ainsi que nous l'avons vérifié, le composé O, N'-diméthylé **4** peut être obtenu par méthylation de l'un ou de l'autre des dérivés monométhylé **2** (voie *a*) et **3** (voie *b*) :

$$\underset{\mathbf{2}}{R{-}C(=N{-}OCH_3)NH_2} \xrightarrow[(a)]{70\%} \underset{\mathbf{4}}{R{-}C(=NH)N(CH_3){-}OCH_3} \xleftarrow[(b)]{63\%} \underset{\mathbf{3}}{R{-}C(=N(CH_3)\rightarrow O)NH_2}$$

La voie (*b*) doit être écartée car la méthylation de **1**, effectuée dans des solvants deutériés et suivie par RMN, ne permet d'observer que les signaux relatifs aux dérivés **2** et **4**.

Par ailleurs, même lorsque la réaction est effectuée en milieu basique, favorisant la O-méthylation (86 %), on isole aussi le dérivé O, N'-diméthylé **4** (7 %).

Il est donc très probable que la formation de ce dérivé **4**, résulte de la méthylation de **2** obtenu intermédiairement et que le composé monométhylé **7**, décrit par Kanazawa ([4]), soit en fait le dérivé diméthylé **8**.

La réaction de méthylation de **1** débute vraisemblablement, à pH 7,1, par une O-méthylation. Ceci est en accord avec la grande vitesse de la O-substitution constatée dans cette zone de pH et qui a été attribuée à une catalyse basique intramoléculaire [([7]), ([8])].

La formation de **2** *a* entraîne une diminution du pH. L'addition de soude concentrée, pour maintenir le pH, libère **2** de son sel **2** *a* et déplace cet équilibre vers **2**. Ce dernier peut alors être méthylé sur l'azote imino et conduit à **4** *a*, puis à **4**. En raison de l'irréversibilité du processus de méthylation, la réaction est globalement déplacée de **1** vers **4** (schéma).

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — *Méthode générale* : exemple de la *méthylation de la méthyl*-4 *benzamide-oxime* **1** *par* $SO_4(CH_3)_2$. — L'amide-oxime **1** ($3{,}3.10^{-2}$ mole) est ajoutée à un mélange d'eau (10 ml) d'acide borique ($1{,}6.10^{-2}$ mole) et de méthanol (20 ml). Le pH est de 7,1. Le sulfate de méthyle ($6{,}6.10^{-2}$ mole) est ajouté en 5 mn à 25°C. Le pH

passe alors de 7,1 à 5,80 en 15 mn. A la fin de l'addition la température du mélange est portée et maintenue à 35°C, le pH est maintenu entre 5,60 et 5,80 par addition de soude aqueuse à 30 %.

R—C(=NOH)NH$_2$ (**1**) —$SO_4(CH_3)_2$→ R—C(=N$^{\oplus}H_2$)—N(H)OCH$_3$ $X^{\ominus}$ (**2a**) + Na OH ⇌ R—C(=NOCH$_3$)NH$_2$ (**2**) + H_2O + NaX

2 —$SO_4(CH)_2$→ R—C(=N$^{\oplus}H_2$)—N(CH$_3$)—OCH$_3$ $X^{\ominus}$ (**4a**) + NaOH ⇌ R—C(=NH)—N(CH$_3$)—OCH$_3$ (**4**) + H_2O + NaX

$X^{\ominus} = SO_4CH_3^{\ominus}$

En fin de réaction, l'excès de sulfate de méthyle est détruit par l'ammoniaque (1 à 2 ml) le pH passe à 8,60. Le méthanol est chassé à 30°C sous vide puis le mélange résiduel est acidifié (pH 1-2) par une solution de HCl à 10 % (13 ml). Un léger précipité apparaît parfois, il est extrait à l'éther (3 × 50 ml). Il contient les composés non méthylés et un peu du dérivé O-méthylé **2**.

La phase aqueuse est neutralisée par NaOH 2 N (7 ml) il se forme un précipité que l'on extrait à l'éther (3 × 50 ml). Après séchage et évaporation, 1,4 g du dérivé O-méthylé **2** est isolé (Rdt = 26 %), F = 85°C.

La phase aqueuse est ensuite reprise, alcalinisée par NaOH 30 % jusqu'à pH 11 et extraite par du benzène (6 × 50 ml). Après séchage et évaporation on isole 4,8 g d'une huile légèrement colorée. Une distillation (É/0,35 Torr = 78-80°C) conduit à 4,5 g de dérivé O, N'-di-méthylé **4** (Rdt = 78 %). Les caractéristiques de ce composé sont les suivantes :

RMN ($CDCl_3$) : δ_{O-CH_3} : 2,97.10^{-6}; $\delta_{N'-CH_3}$: 2,67.10^{-6}. Infrarouge (film) $\nu_{C=N}$: 1 620 cm^{-1}; ν_{N-H} : 3 275 cm^{-1}. $n_D^{25} = 1{,}543\,2$.

Analyse $C_{10}H_{14}N_2O$: calculé, C 67,38; H 7,91; N 15,71; O 8,97; trouvé, C 67,45; H 7,79; N 15,52; O 8,98.

Méthylation en milieu basique. — 3,3.10^{-2} moles de **1** sont ajoutées à un mélange de 20 ml de méthanol et 20 ml de NaOH aqueuse à 20 %. 7,6.10^{-2} moles de $SO_4(CH_3)_2$ sont ajoutées rapidement et la température du mélange réactionnel est maintenue à 35°C pendant 5 à 6 mn.

Après traitement analogue au précédent on isole 4,6 g du dérivé O-méthylé **2** et 0,4 g de dérivé O, N'-diméthylé **4**.

(*) Séance du 15 septembre 1975.

(1) H. GOZLAN, R. MICHELOT et R. RIPS, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 363.
(2) J. MOLLIN et K. KASPAREK, *Acta Univ. Palack. Fac. Rerum. Nat.*, 7, 1961, p. 125.
(3) H. GONCALVES et A. SECCHES, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 2589.
(4) T. KANAZAWA, E. OWADA, M. YOSHIDA et T. SATO, *Nippon Kagaku Zasshi*, 76, 1955, p. 654; *Chem Abstr.*, 51, 1957, 17 814 e.
(5) H. GOZLAN et R. RIPS, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 629.
(6) M. SMITH, *Réduction*, R. L. Augustine Ed., M. Dekker Inc. New York, 1968, p. 148.
(7) J. D. AUBORT et R. F. HUDSON, *Chem. Comm.*, 1969, p. 1342.
(8) J. D. AUBORT et R. F. HUDSON, *Chem. Comm.*, 1970, p. 1378.

INSERM,
Unité de Pharmacologie chimique,
17, *rue du Fer-à-Moulin,*
75005 *Paris.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Transposition de Beckmann en série du ferrocène. Obtention de sels d'imminium, étude du mécanisme de leur formation dans les conditions de la transposition.* Note (*) de MM. **Henri Patin** et **Dominique Mourot**, transmise par M. Henri Normant.

La transposition des oximes α-ferrocénylées en amides est seulement observée lorsque le groupe migrant est le noyau benzénique. Il est montré que le ferrocène ne migre pas mais qu'il favorise par contre la réduction des oximes en sels d'imminium. Des études complémentaires prouvent que le solvant participe à la réduction et qu'on ne peut retenir un mécanisme classique pour interpréter la formation des sels d'imminium.

Seulement deux exemples de transposition d'oximes du ferrocène paraissent avoir été signalés [(1), (2)], les rendements en amides sont très faibles et leur structure montre que le ferrocène n'a pas migré. Une récente étude stéréochimique (3) relative aux oximes **1** [Fc—C(R)=N—OH] indique pourtant que l'isomère antiferrocényle est largement majoritaire pour R = aliphatique et que pour R = Ph les proportions d'isomères syn et anti sont voisines. Il est donc surprenant de constater que malgré une situation favorable le noyau ferrocénique, qui lors de la transposition pinacolique, manifeste une aptitude migratrice très supérieure à celle du benzène [(4) (5)], ne se déplace pas vers l'atome d'azote qui devient déficitaire en électrons au moment du départ du nucléofuge.

En reprenant l'étude de cette transposition l'un de nous a montré (6) qu'en milieu anhydre le chlorure de benzènesulfonyle ne se comporte pas comme un agent estérifiant vis-à-vis de l'oxime de l'acétylferrocène **1** (R = Me). Par contre, le benzènesulfonate d'imminium **2**, produit majoritaire de la réaction a été isolé et identifié; il est transformé par échange d'anions en hexafluorophosphate **3** ou en tétraphénylborate **4** [équation (I)] [(12), (13)].

$$\text{(I)}\quad \underset{\mathbf{1}}{\mathrm{Fc{-}C(R){=}N{-}OH}} \xrightarrow[\text{acétone}]{PhSO_2Cl} \underset{\mathbf{2}}{\mathrm{Fc{-}C(R){=}N^{\oplus}H_2}\ \ PhSO_3^{\ominus}} \xrightarrow[(2)\ NaPF_6\ \text{ou}\ NaB(Ph)_4]{(1)\ H_2O} \mathrm{Fc{-}C(R){=}N^{\oplus}H_2}\ \ A^{\ominus}$$

3 : $A^{\ominus} = PF_6^{\ominus}$.
4 : $A^{\ominus} = B(Ph)_4^{\ominus}$.

Cette étude préliminaire a été généralisée et nous montrons que les oximes **1** (R ≠ Ph) conduisent exclusivement aux sels **2** alors que pour **1** ($R = Ph\underset{p}{-}R_1$) on obtient à la fois les amides et les sels d'imminium. La structure des sels **2**, établie par les méthodes physico-chimiques est confirmée par leurs propriétés chimiques. Nous avons également entrepris l'étude du mécanisme de formation des sels **2** et nous en donnons les premiers résultats.

Obtention, caractérisation et propriétés des sels d'imminium. — Les oximes **1** (R ≠ Ph) opposées à $PhSO_2Cl$ dans l'acétone à 25°C conduisent après 5 à 8 h de réaction à un rendement quasi-quantitatif en sels **2** qui sont filtrés sous N_2, isolés et purifiés après échange d'anions selon l'équation (I). Les rendements sont de 45 à 50 % en sels **3** (extraction par le dichloroéthane et précipitation par le pentane) et de 55 à 60 % en sels **4** insolubles

dans l'eau. L'association de l'anion benzènesulfonate au cation ferrocénylimminium dans le sel **2** est prouvée comme suit (équation II).

$$\text{(II)}\quad \underset{\mathbf{2}}{\begin{array}{c}\text{Fc}-\text{C}-\text{R}\\ \|\\ \text{H}-\overset{\oplus}{\text{N}}-\text{H}\\ \text{PhSO}_3^{\ominus}\end{array}} \xrightarrow[\text{(2) NaB(Ph)}_4]{\text{(1) H}_2\text{O}} \underset{\mathbf{4}}{\begin{array}{c}\text{Fc}-\text{C}-\text{R}\\ \|\\ \text{H}-\overset{\oplus}{\text{N}}-\text{H}\\ \text{B(Ph)}_4^{\ominus}\end{array}} + \text{PhSO}_3^{\ominus} \xrightarrow{\text{ClAs(Ph)}_4} \underset{\mathbf{5}}{[\text{PhSO}_3^{\ominus}][\text{As(Ph)}_4]^{\oplus}}$$

5 : $C_{30}H_{25}AsSO_3$, F 187°C ($CHCl_3$-pentane).

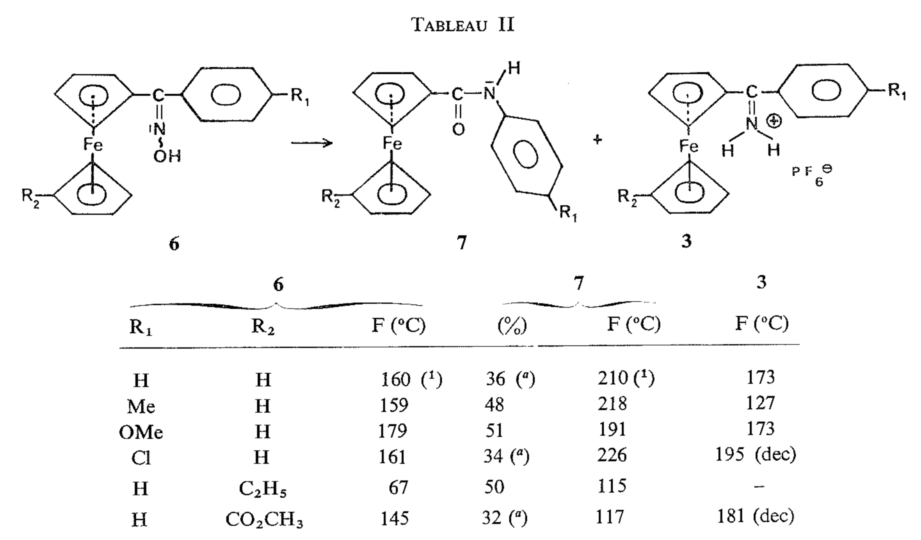
Les caractéristiques des sels préparés sont rassemblées dans le tableau I.

TABLEAU I

$\text{Fc-C(=}\overset{\oplus}{\text{N}}\text{H}_2\text{)-R}\ \ A^{\ominus}$		R = Me	R = Et	R = Pr	R = CH_2Ph	R = $(CH_2)_3$ (1, 2)
F(°C)	**3** : $A^{\ominus} = PF_6^{\ominus}$	148	128	86	150 (dec)	122
	4 : $A^{\ominus} = B(Ph)_4^{\ominus}$	152	132	142	117	–

Diverses oximes **6** ont été préparées et opposées à $PhSO_2Cl$ dans les mêmes conditions que précédemment. Les rendements en amides **7** (tableau II) obtenus après 5 h de réaction reflètent en première approximation l'influence des substituants électrodonneurs ou attracteurs sur l'aptitude migratrice du noyau benzénique ([7]). Après séparation des amides, les sels **3** sont isolés avec des rendements de 10 à 15 %. Les spectres de RMN des amides prouvent la structure **7** ce qui confirme l'absence totale de migration du ferrocène dans les conditions de la transposition de Beckmann.

TABLEAU II



6			7		3
R_1	R_2	F (°C)	(%)	F (°C)	F (°C)
H	H	160 ([1])	36 ([a])	210 ([1])	173
Me	H	159	48	218	127
OMe	H	179	51	191	173
Cl	H	161	34 ([a])	226	195 (dec)
H	C_2H_5	67	50	115	–
H	CO_2CH_3	145	32 ([a])	117	181 (dec)

([a]) Après 48 h de réaction l'oxime a complètement réagi et le rendement en amide 7 est voisin de 50 %.

La structure des sels **3** est établie par infrarouge, RMN et spectrographie de masse ([6]). Par action d'une base, les sels **3** en solution hydroalcoolique sont quantitativement transformés en acylferrocènes; leur réduction par KBH_4 (eau-DME) permet de préparer avec d'excellents rendements les α-ferrocénylalkylamines caractérisées à l'état d'acétates $[Fc-CH(R)NH_3^{\oplus}]$ $(AcO)^{\oplus}$. Ce sont des propriétés bien connues pour les sels d'immonium ([8]).

ÉTUDE DU MÉCANISME. — Le produit brut de la réaction contient du chlore (2,5 à 3 %); cet élément est éliminé après plusieurs cristallisations (équation III) pour conduire au sel **2**. La purification est contrôlée par l'analyse élémentaire et par spectrographie de masse; le spectre de RMN enregistré à chaque stade indique un rapport constant (5/9) entre les protons du benzène et ceux du ferrocène ce qui permet d'exclure que le chlore soit présent à l'état d'anion. Nous pensons que le produit brut de la réaction est un mélange du sel **2** (75 à 80 %) et d'un benzènesulfonate de N-chloriminium **8** (20 à 25 %) que nous n'avons pu isoler du fait de son instabilité

$$\text{(III)}\quad \underset{\mathbf{1}}{Fc-C(R)=N-OH} \xrightarrow[\text{acétone}]{PhSO_2Cl} \underset{\mathbf{2}}{[Fc-C(R)=N^{\oplus}H_2]\ PhSO_3^{\ominus}} + \underset{\mathbf{8}}{[Fc-C(R)=N^{\oplus}HCl]\ PhSO_3^{\ominus}} \xrightarrow{\text{(1) DSMO (2) acétone-éther}} \underset{\mathbf{2}}{[Fc-C(R)=N^{\oplus}H_2]\ PhSO_3^{\ominus}}$$

Si la réaction est effectuée dans l'hexadeutérioacétone, on obtient à partir de **1** (R = Me) le benzènesulfonate de N-bisdeutérioferrocénylméthylimminium [$C_{18}H_{17}D_2FeNSO_3$, F 225-230°C] dont le spectre de masse présente le pic moléculaire $M^+ = 228$ correspondant à la N-deutérioimine. Ce résultat prouve donc que le solvant joue le rôle de donneur d'hydrogène lors du stade de réduction des oximes **1** en sels d'imminium **2**. Lorsque la réaction est effectuée dans le toluène, le produit isolé est riche en chlore; particulièrement instable, il ne donne après hydrolyse qu'un faible rendement en sel **4**.

A ce stade, deux voies d'accès aux sels d'imminium peuvent être envisagées; ils peuvent en effet dériver de l'oxime *via* le sel **8** ($\mathbf{1} \rightarrow \mathbf{8} \xrightarrow{\text{solvant}} \mathbf{2}$), un tel exemple de réduction des N-haloimines a déjà été signalé ([9]); mais on peut aussi imaginer une réduction directe en sel d'imminium, le sel **8** provenant d'une réaction secondaire. Ces hypothèses sont actuellement en cours de vérification.

Nous pensons cependant que les sels **8** ne résultent pas de l'attaque d'un ion chlorure sur un ester benzènesulfonique comme cela a été proposé dans une autre série ([10]). En effet, l'addition de $AgClO_4$ au milieu réactionnel ne modifie pas le déroulement habituel de la réaction, d'autre part, en présence de LiBr il ne se forme que de l'ester benzènesulfonique qui ne réagit pas même avec un excès de $PhSO_2Cl$.

Notre étude montre que le ferrocène ne migre pas vers un azote en β mais qu'il favorise par contre une réaction inattendue de réduction des oximes en sels d'imminium. Cette évolution non classique provient à notre sens de la stabilisation, par le ferrocène, d'un bilan électronique déficitaire sur l'atome d'azote. Comme pour les ions α-ferrocénylcarbonium l'origine de ce phénomène doit être rattachée à la présence du métal ([11]). Dans

notre cas, on peut raisonnablement supposer que l'interaction dans l'espace entre l'hétéroatome déficitaire en électrons, situé en β du cycle, et les orbitales *d* du fer est responsable pour une bonne part de l'effet observé.

(*) Séance du 29 septembre 1975.

(1) N. Weliky et E. S. Gould, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 2742.
(2) K. Schlögl et H. Mechtler, *Monatsh. Chem*, 97, 1966, p. 150.
(3) K. Yamakawa et H. Hisatome, *Tetrahedron*, 26, 1970, p. 4483.
(4) S. I. Goldberg, W. D. Bailey et M. L. McGregor, *J. Org. Chem.*, 36, 1971, p. 761.
(5) H. Patin et R. Dabard, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 2413.
(6) H. Patin, *Tetrahedron Letters*, 1974, p. 2893.
(7) P. de Mayo, *Molecular Rearrangements*, Interscience Pub., 1963, I, p. 490.
(8) L. Paukstelis, *Enamines*, M. Dekker, New York, 1969, p. 169.
(9) D. Y. Curtin et C. D. McCarty, *J. Org. Chem.*, 32, 1967, p. 223.
(10) M. Cohen, *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 2165.
(11) S. Lupan, M. Kapon, M. Cais et F. H. Herbstein, *Angew. Chem. Internat.* Éd., 11, 1972, p. 1025 et références citées.
(12) Fc = π (C_5H_5) Fe-π (C_5H_4)−
(13) L'appellation sel d'imminium nous paraît appropriée pour distinguer ces dérivés des sels d'immonium.

Laboratoire de Chimie des Organométalliques
E. R. A. n° 477,
Université de Rennes,
35031 *Rennes Beaulieu.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Obtention de dépôts épais de bore par décomposition thermique de tribromure de bore.* Note (*) de MM. **Benigno Armas, Christian Combescure, Jean-Michel Dusseau** et **Jean-Marie Darolles**, présentée par M. Georges Chaudron.

Des dépôts de bore rhomboédrique β ont été obtenus par décomposition thermique de BBr_3, sous pression réduite et à une température de 1 600 K.

La cinétique expérimentale de la réaction a été étudiée. Le rendement devient constant (R = 42 %) au-dessus de 1 600 K et la vitesse de dépôt de bore est de 80 μm/h. Dans ces conditions on a élaboré des disques de 15 mm de diamètre et de 0,6 à 0,9 mm d'épaisseur. Ces disques, d'aspect très uniforme, présentent une bonne résistance au choc thermique. Les mesures de résistivité électrique, d'effet Hall et de pouvoir thermoélectrique, mettent en évidence la grande pureté du bore obtenu.

Les études sur les dépôts de bore sont assez anciennes. Van Arkel [1] prépara du bore par décomposition thermique des halogénures. Mais on a peu d'informations sur les qualités du matériau déposé. D'autres auteurs préparent du bore de grande pureté en réduisant BCl_3 ou BBr_3 [2] par l'hydrogène.

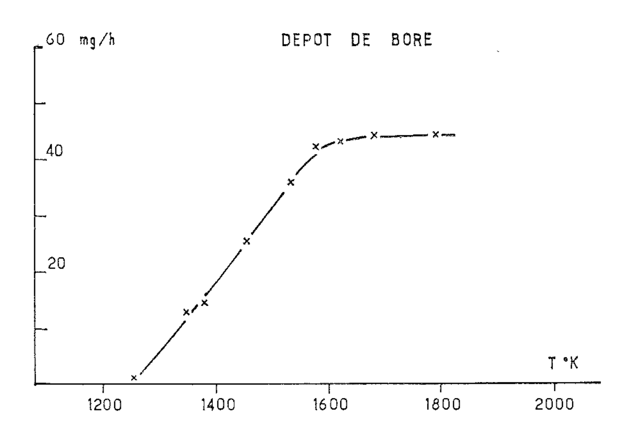


Fig. 1. — Vitesse de dépôt en fonction de la température.

Dans le présent travail nous avons étudié la décomposition thermique du tribromure de bore sous pression réduite et en l'absence d'hydrogène. On peut écrire la réaction suivante :

$$\underset{(\text{gaz})}{BBr_3} \xrightarrow{T^\circ} \underset{(\text{sol.})}{B} + 3/2\,\underset{(\text{gaz})}{(Br_2 \text{ ou } 2\,Br)}.$$

Nous notons Br_2 ou Br, car dans les conditions de l'expérience, faible pression et température élevée, une forte proportion de brome est à l'état atomique.

Le système est constamment alimenté en gaz réactionnel et l'halogène libéré par dissociation ainsi que le bromure non dissocié sont éliminés du réacteur par pompage continu.

Pour éviter la contamination du bore par l'oxygène résiduel, la chambre de dissociation est préalablement dégazée sous vide secondaire et une partie de l'installation est étuvée à 400°C.

L'appareillage utilisé est identique à celui décrit dans nos travaux antérieurs ([3]). Cependant nous l'avons complété par une balance enregistreuse qui permet de suivre la prise de poids de l'échantillon. Les dépôts sont effectués sur des supports de graphite de « qualité nucléaire », chauffés par induction haute fréquence. Nous donnons les résultats obtenus à une pression globale dans le réacteur, $P = 5.10^{-2}$ Torr et un débit de BBr_3, D = 2,40 g/h. La courbe (*fig.* 1) donne la variation de la prise de poids de l'échantillon en fonction de la température.

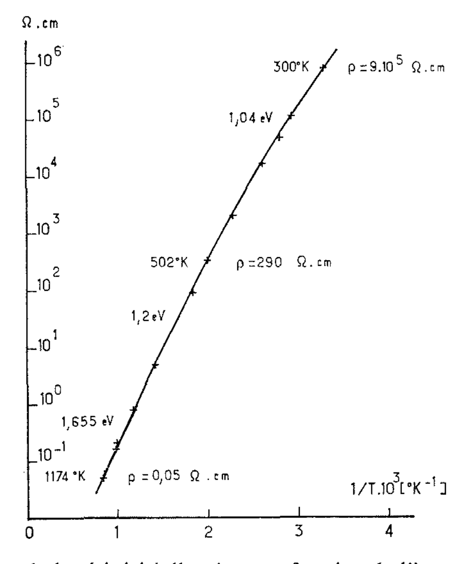


Fig. 2. — Variation de la résistivité électrique en fonction de l'inverse de la température.

La vitesse de dépôt croît d'abord avec la température, atteint une valeur maximale de 1 600 K et reste constante au-delà de cette température. La vitesse de dépôt est alors égale à 43,5 mg/h, ce qui correspond à une augmentation d'épaisseur du dépôt sur la face avant du support d'environ 80 μm/h. Le rendement réel est égal à 0,42. Les diagrammes de diffraction de rayons X des dépôts obtenus à 1 600 K correspondent au bore rhomboédrique β.

Bien que le tribromure de bore utilisé soit un produit commercial, nous avons obtenu du bore de pureté acceptable. Les teneurs en oxygène et en carbone sont respectivement de 300 et 800.10^{-6} en poids. Le brome n'a pas été décelé par fluorescence X. Les teneurs en oxygène et en carbone paraissent indépendantes de la pureté de l'halogénure. Par contre la présence de fer dans le produit de départ est particulièrement génante; nous avons en effet constaté que les teneurs en fer du bore obtenu augmentaient avec sa teneur dans le tribromure de bore.

Les impuretés ont une grande influence sur la cohésion du dépôt obtenu. Nous avons constaté que les dépôts les plus purs résistent le mieux au choc thermique.

En partant d'un produit commercial contenant très peu de fer, nous avons obtenu à 1 600 K du bore très pur (fer non décelable par fluorescence X) sans porosités, avec une densité ($d = 2,3$) voisine de la densité théorique. La microdureté Vickers moyenne est de $2\,720 \pm 50$ kg/mm^2. Le bore déposé est massif; il se présente sous forme de disques de 15 mm de diamètre et de 0,6 à 0,9 mm d'épaisseur, qui peuvent être séparés du substrat. Ceci nous a permis l'étude de ses propriétés électriques.

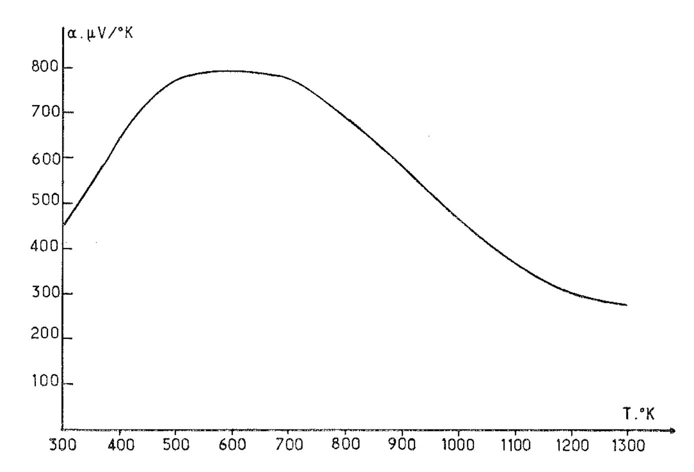


Fig. 3. — Variation du pouvoir thermoélectrique en fonction de la température.

Les échantillons de bore obtenus sont semi-conducteurs de type *p*. Leur résistivité de l'ordre de 10^6 Ω.cm à la température ambiante est caractéristique d'une grande pureté ([4]). La courbe (*fig.* 2) de la résistivité ρ en fonction de la température montre que l'on atteint la zone de conduction intrinsèque vers 800 K et que le « gap » est de 1,65 eV. Cette valeur est identique à celle déterminée électriquement et optiquement par W. H. Dietz et H. A. Herrmann ([5]) sur du bore monocristallin.

Des mesures d'effet Hall, on a déduit que la mobilité des porteurs de charge était inférieure à 1 cm^2/V.s.

La conductivité thermique à 300 K est de 0,05 W.cm^{-1}.d°$^{-1}$. La courbe (*fig.* 3) représente le pouvoir thermoélectrique α en fonction de la température. Un maximum apparaît entre 450 et 700 K juste avant d'atteindre la zone intrinsèque. Les courbes et les valeurs que nous avons obtenues sont en accord avec celles fournies par d'autres auteurs [([5]), ([6]), ([7])], qui les ont interprétées en considérant que la conduction électrique était du type par « saut » ou mixte par « saut » et « polaron » ([7]).

(*) Séance du 6 octobre 1975.

([1]) A. E. Van Arkel, *Chem. Weekblad*, 24, 1927, p. 90.

([2]) P. Hagenmuller et R. Naslain, *Rev. Int. Htes Tempér. et Réfract.*, 2, 1965, p. 225.

([3]) B. Armas et F. Trombe, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1134.

([4]) G. K. Gaule, J. T. Breslin, J. R. Pastore et R. A. Shuttleworth, *Boron-Synthesis, Structure and Properties*, Plenum Press, New York, 1960, p. 159.

(5) W. H. Dietz et H. A. Herrmann, *Electron Technology*, P. A. Sci. Warsaw, 1970, p. 195.

(6) O. A. Golikova, V. K. Zaitsev, A. V. Petrov, L. S. Stil'bans et E. N. Tkalenko, *Soviet Physics-Semiconductors*, 6, n° 9, 1973, p. 1488.

(7) A. A. Berezin, O. A. Golikova, M. M. Kazanin, E. N. Tkalenko et V. K. Zaitsev, *Phys. Stat, Solidi*, (*a*), 20, 1973, p. 447.

B. A. et C. C. :
Laboratoire des Ultra-Réfractaires,
C.N.R.S.,
B. P. n° 5,
66120 *Odeillo-Fontromeu;*

J.-M. D. et J.-M. D. :
Centre d'Études d'Électronique des Solides,
associé au C.N.R.S.,
Université des Sciences et Technique
du Languedoc,
place Eugène-Bataillon,
34060 *Montpellier Cedex.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence du traitement thermique préalable sur la capacité d'adsorption et la cristallinité de mordénites synthétiques.* Note (*) de M. **Pierre Cartraud**, Mlle **Martine Bernard** et M. **André Cointot**, présentée par M. Georges Champetier.

La capacité d'adsorption et la cristallinité de trois échantillons de mordénite synthétique (forme sodique, acide, et échangée au strontium) ont été déterminées en fonction de la température du traitement thermique préalable, de 400 à 1 000°C.

La structure cristalline des zéolithes peut être modifiée sous l'effet de traitements thermiques ([1]). Le solide initial peut, soit changer de structure, soit devenir amorphe. Les modifications ont été étudiées en mesurant les variations de la capacité d'adsorption et en suivant l'évolution des spectres de diffraction aux rayons X de ces poudres, en fonction de la durée et de la température du traitement thermique préalable.

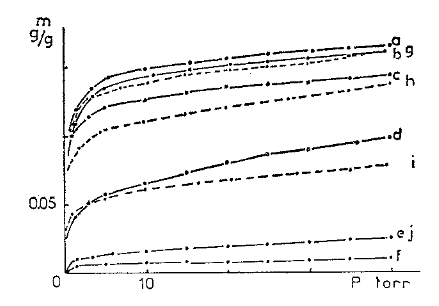


Fig. 1. — Na-mordénite. Isothermes d'adsorption de vapeur d'eau à 35°C pour les échantillons traités thermiquement (————), puis broyés (— — —) : (*a*) 400°C; (*b*) 600°C; (*c*) et (*g*) 700°C; (*d*) et (*h*) 800°C; (*e*) et (*i*) 850°C; (*f*) et (*j*) 900°C.

Conditions expérimentales et grandeurs mesurées. — La mordénite synthétique est un alumino-silicate de formule $Na_8(AlO_2)_8\,(SiO_2)_{40}$, 24 H_2O. Les ions sodium assurant l'électroneutralité du cristal peuvent être échangés. Trois formes ont été ainsi utilisées : la forme sodique (Na-mordénite), la forme acide (H-mordénite) obtenue à partir de l'échange total des ions sodium par le proton et un échantillon dont 22 % des ions Na^+ ont été substitués par Sr^{2+} (($Sr_{0,11}$ $Na_{0,78}$) mordénite).

Les deux premiers produits ont été fournis par la société C.E.C.A., et le dernier préparé au laboratoire ([2]). Ces poudres sont traitées thermiquement à l'air pendant 6 h, dans une coupelle en quartz placée à l'intérieur d'un four tubulaire par quantités inférieures à un gramme.

Puis leur capacité d'adsorption W est mesurée. Elle est définie par la relation $W = m/\rho$. m est la masse de vapeur d'eau adsorbée à 35°C et 35 Torr. Elle est exprimée en gramme par gramme de zéolithe anhydre. ρ est la masse volumique de l'adsorbat liquide à 35°C. Cette détermination expérimentale a été justifiée précédemment ([2]).

Ainsi pour chaque échantillon traité, l'isotherme d'adsorption de vapeur d'eau a été réalisée à 35°C par thermogravimétrie. Préalablement à cette mesure, chaque échantillon est activé sous vide à 380°C pendant plusieurs heures à masse constante.

A titre d'exemple, les isothermes relatives à la mordénite sodique sont représentées sur la figure 1.

A température constante (800°C), un échantillon de Na-mordénite a été traité pendant des durées de 3, 6 et 15 h. A partir de 6 h de traitement, la capacité d'adsorption ne varie pas de façon importante. C'est pourquoi cette durée de traitement a été choisie pour l'ensemble des échantillons.

W_0 étant la capacité d'adsorption de l'échantillon de référence, les variations de la grandeur W/W_0 en fonction de la température de traitement, sont représentées sur les figures 2, 3 et 4, pour les trois types de mordénite étudiés.

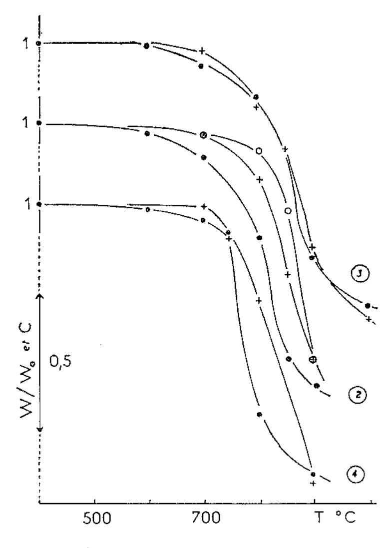


Fig. 2, 3 et 4. — Variations de la capacité d'adsorption relative W/W_0 après traitement (●) puis après broyage (○), et du taux de cristallinité C (+) en fonction de la température. 2. Na-mordénite, 3. H-mordénite, 4. ($Sr_{0,11}$ $Na_{0,78}$) mordénite.

Parallèlement à l'évolution de la capacité d'adsorption, les variations du taux de cristallinité ont été suivies sur les spectres de diffraction X enregistrés sur un diffractomètre de poudre. Le taux de cristallinité est défini par la relation $C = l_0/l$ [3], l_0 est la largeur à mi-hauteur d'une raie de l'échantillon témoin, l est la largeur à mi-hauteur de la même raie de l'échantillon traité. Les variations de la grandeur C pour chacun des matériaux étudiés sont représentées sur les figures 2, 3 et 4,

Les valeurs sont celles de la raie correspondant à $d = 4{,}53$ Å enregistrée avec le rayonnement K_α du cuivre à l'angle de diffraction $2\,\theta = 19{,}60°$.

Les courbes obtenues sont indépendantes de la raie choisie.

Interprétation. — Pour les trois zéolithes, la capacité d'adsorption n'est pas notablement modifiée jusqu'à 700°C.

Au-delà, elle diminue de façon importante pour devenir nulle à 900°C pour les formes sodique et échangée au strontium. Elle devient nulle à 1 000°C pour la forme acide. Cette forme apparaît donc thermiquement plus stable que les précédentes [4]. D'autre part, la stabilité thermique des mordénites est supérieure à celle de la zéolithe NaA [5], NaX et NaY [6].

Lorsque la température augmente, aucun changement de structure cristalline n'est observé sur les spectres de diffraction aux rayons X. Seul un élargissement progressif des raies apparaît, ce qui caractérise la formation d'un état de désordre.

Le taux de cristallinité C et le rapport W/W_0 peuvent être comparés sur les figures 2, 3 et 4.

Ces courbes sont pratiquement confondues pour la H-mordénite. Pour la forme échangée au strontium, seul l'échantillon traité à 800°C présente une différence notable.

Ainsi, dans ces deux cas, la diminution de la capacité d'adsorption peut s'expliquer par la transformation du solide zéolithique en une phase amorphe dépourvue de propriétés d'adsorption.

Pour la forme sodique, le taux de cristallinité est supérieur au rapport W/W_0, pour toute température au-dessus de 500°C.

Pour expliquer ce résultat, les échantillons traités ont été repris et broyés, pendant deux heures dans un mortier en agathe. Puis leur capacité d'adsorption est de nouveau mesurée. La courbe alors obtenue est voisine de celle représentant le taux de cristallinité (*fig.* 2).

L'observation microscopique des poudres avant traitement a montré que la mordénite sodique avait tendance à se présenter sous forme d'agrégats, contrairement aux deux autres zéolithes.

Le traitement thermique entraînerait la destruction de la structure cristalline, partant de la surface externe pour progresser vers le centre et les canaux de la phase restée zéolithique à l'intérieur ne déboucheraient plus à la surface des grains.

Ainsi le broyage après traitement permettrait de briser la couche superficielle; il redonnerait à la zéolithe une capacité d'adsorption supérieure et un rapport W/W_0 correspondant aux taux de cristallinité. Une hypothèse semblable a été avancée dans d'autres travaux ([5]).

CONCLUSION. — En pratique, les zéolithes de type mordénite ne devront pas être portées à une température supérieure à 700°C. Au-delà, le solide devient progressivement amorphe aux rayons X.

Cependant pour la mordénite sodique, une partie importante de la capacité d'adsorption peut être retrouvée par broyage. Les courbes représentant la capacité d'adsorption relative et le taux de cristallinité ont permis de supposer que le traitement thermique entraînait la formation d'une phase amorphe, superficielle et étanche, autour des agrégats de la mordénite sodique.

(*) Séance du 6 octobre 1975.

([1]) M. MURAT, M. MANGE, J. L. THOMAS et C. EYRAUD, *Chim. Anal.*, 52, 1970, p. 57.
([2]) A. COINTOT, P. CARTRAUD et C. CLAVAUD, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 9.
([3]) DUNOYER DE SEGONZAC, *Thèse*, Strasbourg, 1969.
([4]) V. MISHIN, A. L. KLYACHKO-GURVICH, B. I. SHIKUNOV, G. A. ASHAVSKAYA, G. I. KAPUSTIN et A. M. RUBINSHTEIN, *Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R., Ser. Khim.*, 6, 1973, p. 1346.
([5]) J. L. THOMAS, *Thèse*, Lyon, 1970.
([6]) D. W. BRECK, *Zeolite molecular Sieves*, John Wiley and Sons, New York, 1973, p. 495.

Laboratoire de Chimie Physique,
40, *avenue du Recteur-Pineau,*
86022 *Poitiers.*

CHIMIE PHYSIQUE ORGANIQUE. — *Influence du substituant sur la dissociation des ions pyridinium substitués en para dans les mélanges eau-méthanol.* Note (*) de

M. **Claude Tissier** et Mme **Madeleine Tissier**, présentée par M. Georges Champetier.

Les constantes d'acidité de neuf ions pyridinium ont été mesurées par potentiométrie dans les mélanges eau-méthanol, à 25°C. L'influence du substituant sur la solvatation a été étudiée. La relation de Hammett est vérifiée pour ces mélanges.

Nous avons mesuré les constantes d'acidité ${}^{s}K_a$ de la pyridine et de huit de ses dérivés dans divers solvants eau-méthanol au moyen de cellules galvaniques constituées par une électrode de verre et une électrode au calomel saturé en milieu aqueux. Les électrodes sont étalonnées par des tampons aqueux [(1), (2)]. Les résultats obtenus pour $p^{s}K_a$, à 25°C, sont rassemblés dans le tableau I.

En prenant pour composé de référence la pyridine dont la constante de dissociation est représentée par K_0, nous avons vérifié que la relation de Hammett :

$$p^{e}K_0 - p^{e}K_a = \sigma \, . \, {}^{e}\rho$$

valable dans l'eau (3) est aussi applicable aux solvants mixtes eau-méthanol.

TABLEAU I

x_{CH_3OH}	0	0,090	0,194	0,272	0,360	0,511	0,692
Pyridine	5,14	4,92	4,59	4,37	4,14	3,81	3,63
Méthyl-4 pyridine	5,95	5,72	5,45	5,20	4,96	4,61	4,43
Bromo-4 pyridine	3,74	3,55	3,24	2,99	2,71	2,40	2,22
Chloro-4 pyridine	3,79	3,58	3,28	3,04	2,75	2,44	2,23
Hydroxyméthyl-4 pyridine	5,32	5,14	4,87	4,63	4,46	4,17	4,04
Isonicotinaldéhyde	4,48	4,39	4,16	3,97	3,80	3,58	3,49
Isonicotinamide	3,43	3,24	2,95	2,73	2,59	2,31	2,21
Isonicotinate d'éthyle	3,30	3,10	2,78	2,55	2,32	2,03	1,96
Isonicotinonitrile	1,83	1,66	1,41	1,24	1,10	0,9	

Pour cela, nous avons tracé les courbes représentatives des fonctions :

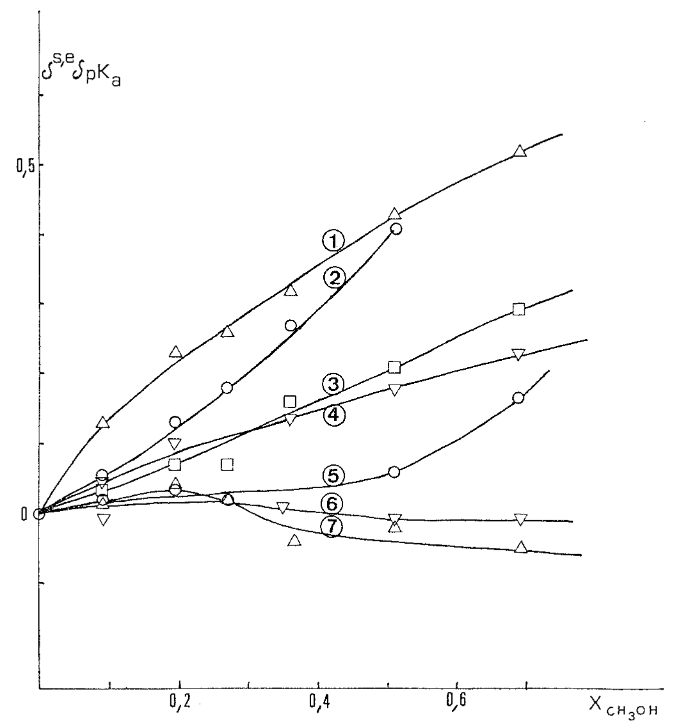
$$p^{s}K_a = p^{e}K_a \, . \, {}^{s}\rho / {}^{e}\rho + \text{constante.}$$

Nous avons obtenu des droites dont la pente est déterminée par la méthode des moindres carrés. Les coefficients de corrélation excellents ($r > 0{,}988$) montrent que la relation de Hammett s'applique dans le cas des mélanges eau-méthanol à la dissociation des ions pyridiniums (tableau II).

TABLEAU II

x_{CH_3OH}	0,090	0,194	0,272	0,360	0,511	0,692
${}^{s}\rho / {}^{e}\rho$	1,009	0,992	0,980	0,968	0,942	0,942
r	0,998	0,998	0,997	0,995	0,991	0,988
s (déviation standard)	0,067	0,073	0,091	0,136	0,174	0,201

La constante de réaction ρ croît d'abord légèrement lorsque la teneur en méthanol augmente, passe par un maximum, puis décroît. Il ne semble pas qu'il existe de règle générale pour les variations de ρ en fonction de la composition du solvant. Des résultats assez divers sont signalés dans la littérature : indépendance de ρ avec la fraction molaire x_{CH_3OH} [4], croissance régulière [5], existence d'extremum [6].



Influence du substituant sur la constante d'acidité en fonction de la composition du solvant. (1) pyridine-carbaldéhyde-4; (2) isonicotinonitrile; (3) isonicotinamide; (4) hydroxyméthyl-4 pyridine; (5) isonicotinate d'éthyle; (6) méthyl-4 pyridine; (7) chloro-4 pyridine.

L'évolution de l'influence des différents substituants selon la teneur en méthanol peut être étudiée en comparant la relation de Hammett dans un milieu quelconque à la même relation en milieu aqueux :

$$(p^s K_0 - p^s K_a) - (p^e K_0 - p^e K_a) = \sigma . ({}^s\rho - {}^e\rho),$$

$$(p^s K_0 - p^e K_0) - (p^s K_a - p^e K_a) = \sigma . ({}^s\rho - {}^e\rho),$$

$$\delta^{s,e} \delta p K_a = {}^{s,e}\delta p K_0 - {}^{s,e}\delta p K_a = \sigma . {}^{s,e}\delta\rho.$$

Les courbes $\delta^{s,e}\delta p K_a = f(x_{CH_3OH})$ obtenues pour les différents substituants sont données sur la figure.

Ces courbes montrent que c'est l'influence du groupe CHO qui est la plus modifiée par des différences de solvatation. Il est connu que les aldéhydes pyridiniques peuvent exister, en partie, sous forme d'α-glycol. La fonction aldéhyde serait plus fortement hydratée dans l'ion pyridinium que dans la base correspondante. Laviron [7] a donné les constantes d'acidité, dans l'eau, de l'ion pyridine carbaldéhyde-4 hydraté et non hydraté

(p K_a = 4,91 et 3,62). La première valeur est à rapprocher de celle de l'ion hydroxyméthyl-4 pyridinium (5,32). Lorsque la teneur en méthanol augmente, il faudrait envisager une stabilisation de la forme α-glycol au détriment de la forme aldéhyde et cela jusqu'à des mélanges relativement riches en méthanol. La méthode de mesure des constantes d'acidité employée lors de notre étude ne nous permet pas de dépasser un certain pourcentage de méthanol dans le solvant. Thuaire ([6]) explorant les solvants eau-méthanol sur toute l'étendue des concentrations a trouvé des courbes à extremum. On devrait donc s'attendra à la diminution de $\delta^{s,e}\,\delta p\,K_a$, c'est-à-dire à une augmentation relative de l'acidité, la forme aldéhyde étant probablement la seule existant dans le méthanol pur.

Le groupe nitrile est lui aussi sensiblement perturbé par des modifications dans la structure du solvant, mais les résultats de $p^s\,K_a$ moins sûrs ne permettent pas d'en tirer des conclusions.

Le comportement des autres composés appelle peu de commentaires, les différences sont faibles, le solvant ne modifie que très peu l'influence du substituant.

La solvatation ne modifie pas sensiblement la mésomérie des dérivés de la pyridine, puisque des composés où la mésomérie est possible comme l'isonicotinate d'éthyle ou l'isonicotinamide ont un comportement similaire à celui de composés comme l'hydroxyméthyl-4 pyridine ou le méthyl-4 pyridine où la mésomérie n'est pas possible. Seul l'effet inducteur est perturbé par des changements dans la solvatation.

(*) Séance du 13 octobre 1975.

([1]) L. G. van Uitert et C. G. Haas, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 451.
([2]) G. Douheret, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 2393.
([3]) A. Fischer, L. Galloway et J. Vaugham, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 3591.
([4]) I. Mentre, R. Gaboriaud et R. Schaal, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 132.
([5]) P. Letellier, R. Gaboriaud et R. Schaal, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 978.
([6]) R. Thuaire, *J. Chim. Phys.*, 69, 1972, p. 30.
([7]) E. Laviron, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 2325.

Laboratoire de Chimie générale,
U.E.R. Sciences exactes et naturelles,
B. P. n° 45,
63170 *Aubière.*

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Cinétique de la réaction d'oxydation du neptunium pentavalent par l'acide nitrique, catalysée par l'acide nitreux. Influence du rapport des concentrations de l'acide nitreux et du neptunium.* Note (*) de MM. **Jean-Paul Moulin**, **Tivadar Kikindaï** et **Daniel Gourisse**, présentée par M. Paul Laffitte.

La cinétique de la réaction :

$$NpO_2^+ + 1/2\,NO_3^- + 3/2\,H^+ \rightarrow NpO_2^{++} + 1/2\,HNO_2 + 1/2\,H_2O$$

a été étudiée par extraction par solvant du neptunium hexavalent formé. L'influence du rapport des concentrations de l'acide nitreux et du neptunium a été mise en évidence. La loi de vitesse suivante a été proposée :

$$-d/dt\,[NpO_2^+] = c.[HNO_2].[NpO_2^+]/(a.[HNO_2] + b.[NpO_2^+]).$$

La cinétique de la réaction :

$$NpO_2^+ + 1/2\,NO_3^- + 3/2\,H^+ \underset{(II)}{\overset{(I)}{\rightleftarrows}} NpO_2^{++} + 1/2\,HNO_2 + 1/2\,H_2O$$

a fait l'objet de publications contradictoires.

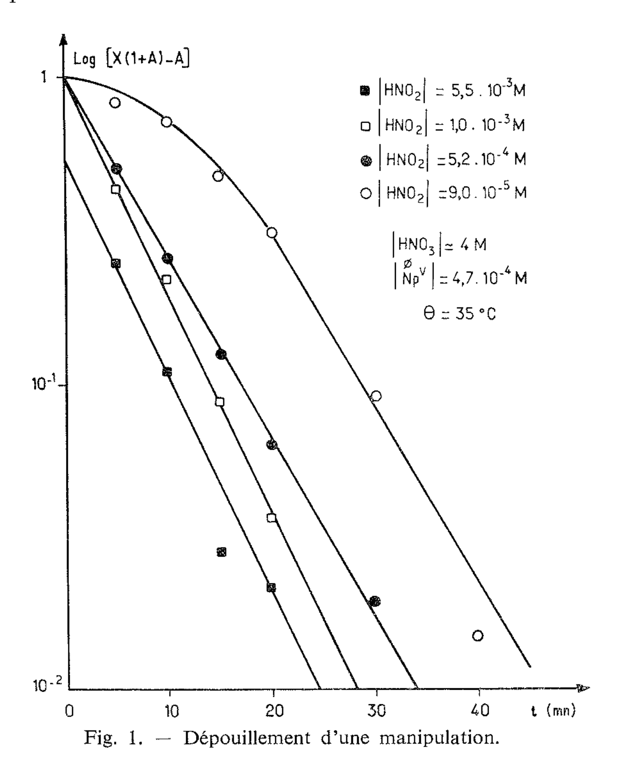


Fig. 1. — Dépouillement d'une manipulation.

Pour Siddall et coll. ([1]) $-d/dt\,[Np^V] = k.\,[HNO_3]^4.[Np^V]$ pour la réaction (I) pour

$$M < [HNO_3] < 4\,M; \quad 10^{-12}\,M < [Np^V] < 10^{-5}\,M;$$

$10^{-6}\,M < [HNO_2] < 10^{-2}\,M$ ([...] représente la concentration du corps cité).

Tandis que pour Swanson (2) $-d/dt\,[Np^{V}] = k.[HNO_2].[Np^{V}]$ pour la réaction (I) pour $M < [HNO_3] < 5\,M$; $10^{-4}\,M < [HNO_2] < 5.10^{-3}\,M$; $[Np^{V}] \sim 5.10^{-4}\,M$.

Ces contradictions nous ont poussés à reprendre l'étude de cette réaction. Comme les rapports $[HNO_2]/[Np^{V}]$ sont très différents dans les deux publications, nous avons utilisé

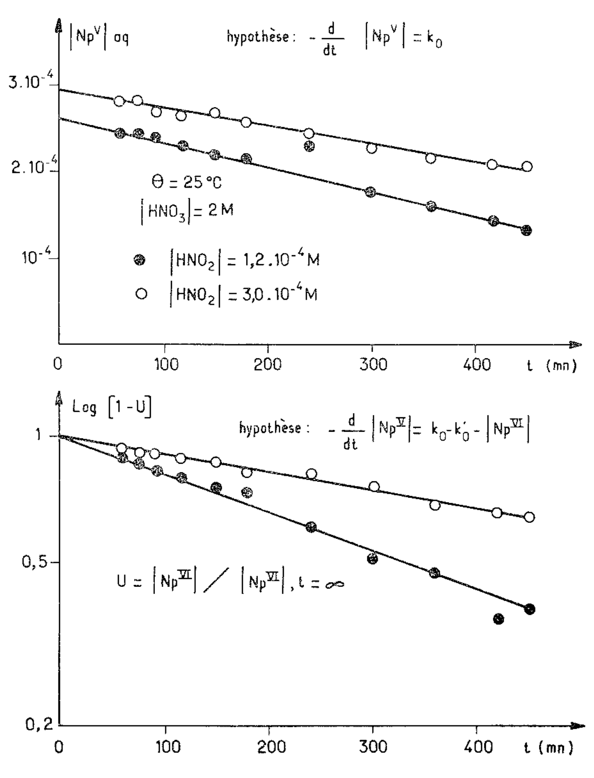


Fig. 2. — Réaction d'ordre zéro par rapport à Np^{V}.

l'extraction par solvant associée à la radiométrie α comme technique expérimentale. En effet le phosphate tributylique, dilué à 30 % dans le dodécane a les propriétés suivantes [(1), (3)] :

— coefficient de distribution D_V du neptunium pentavalent très faible ($\leq 10^{-2}$);

— coefficient de distribution D_{VI} du neptunium hexavalent élevé (de l'ordre de 10).

(L'extraction sélective du neptunium hexavalent nous permet d'étudier la réaction (I) même quand $[HNO_2]$ est élevée et que le rapport $[Np^{VI}]/[Np^{V}]$ en phase aqueuse à l'équilibre est trop faible pour une étude par spectrométrie

$$(\text{à l'équilibre } K = [Np^{VI}].[HNO_2]/[Np^{V}]\,[HNO_3]^2 \sim 10^{-3}).);$$

— coefficient de distribution D_{HNO_2} de l'acide nitreux assez élevé, ce qui permet de conserver $[HNO_2]$ sensiblement constante en phase aqueuse, même lorsque la quantité d'acide nitreux produite par la réaction n'est pas négligeable devant la concentration initiale de l'acide nitreux.

Soit D le coefficient de distribution apparent du neptunium au temps t et D^{∞} le même coefficient à l'équilibre, on peut montrer [1] et [3] que si la réaction (I) est du premier ordre par rapport au neptunium V on a

$$\text{Log}\{X(1+A)-A\} = -k(1+A)\,t + \text{Cte},$$

où

$$X = \{(1+D_V)/(D_{VI}-D_V)\}.\{(D_{VI}-D)/(1+D)\}$$

et

$$A = \{(D_{VI}-D^{\infty})/(D^{\infty}-D_V)\}.\{(1+D_V)/(1+D_{VI})\}.$$

Nous avons représenté sur la figure 1 les résultats de quatre expériences effectuées dans des conditions identiques sauf pour les concentrations en acide nitreux. Les points expérimentaux ne sont pas alignés quand $[HNO_2] < [Np^V]$ (bien que $[HNO_2]$ soit constante).

Quand $[HNO_2] < [Np^V]$ la réaction est d'ordre 0 par rapport à $[Np^V]$. La figure 2 montre qu'en effet les points expérimentaux sont alignés quelle que soit l'hypothèse faite sur la réaction inverse.

Pour une même température et une même concentration en acide nitrique, les constantes apparentes de vitesse k_0, correspondant au cas où la réaction est d'ordre 0, ne sont pas égales entre elles. Le tableau donné permet de comparer les quotients $k_1 = k_0/[HNO_2]$ aux constantes k_2 correspondant à la loi : $-d/dt\,[Np^V] = k_2\,[Np^{VI}]$ vérifiée pour $[Np^V] < [HNO_2]$.

TABLEAU

([a])	$[HNO_3]$ M	$[HNO_2]$ M	$[Np^V]_{initial}$	k_0 M (mn^{-1})	k_1 (mn^{-1})	k_2 (mn^{-1})	$[HNO_2]$ M	$[Np^V]_{initial}$
15...	2	$1{,}1.10^{-4}$	$2{,}8.10^{-4}$	$1{,}2.10^{-7}$	$1{,}1.10^{-3}$	$2{,}6.10^{-3}$	$5{,}0.10^{-3}$	$2{,}6.10^{-4}$
						$1{,}4.10^{-3}$	$1{,}2.10^{-3}$	$2{,}7.10^{-4}$
						$1{,}0.10^{-3}$	$5{,}6.10^{-4}$	$3{,}0.10^{-4}$
25...	2	$5{,}0.10^{-5}$	$2{,}8.10^{-4}$	$1{,}9.10^{-7}$	$4{,}0.10^{-3}$	$4{,}1.10^{-3}$	$3{,}8.10^{-4}$	$2{,}8.10^{-4}$
		$9{,}0.10^{-5}$	$2{,}5.10^{-4}$	$3{,}9.10^{-7}$	$4{,}3.10^{-3}$	$4{,}3.10^{-3}$	$8{,}0.10^{-4}$	$2{,}8.10^{-4}$
35...	2	$8{,}0.10^{-5}$	$2{,}1.10^{-4}$	$1{,}3.10^{-6}$	$1{,}6.10^{-2}$	$1{,}7.10^{-2}$	$7{,}3.10^{-3}$	$1{,}8.10^{-4}$
						$9{,}2.10^{-3}$	$8{,}7.10^{-4}$	$1{,}8.10^{-4}$
35...	3	$6{,}0.10^{-5}$	$2{,}8.10^{-4}$	$5{,}1.10^{-6}$	$8{,}5.10^{-2}$	$5{,}9.10^{-2}$	$4{,}8.10^{-4}$	$2{,}8.10^{-4}$
		$1{,}0.10^{-4}$	$2{,}9.10^{-4}$	$6{,}8.10^{-6}$	$6{,}8.10^{-2}$			
35...	4	$9{,}0.10^{-5}$	$4{,}0.10^{-4}$	$8{,}0.10^{-6}$	$8{,}9.10^{-2}$	$1{,}3.10^{-1}$	$4{,}4.10^{-3}$	$4{,}0.10^{-4}$
						$1{,}5.10^{-1}$	$8{,}7.10^{-4}$	$4{,}0.10^{-4}$
						$1{,}3.10^{-1}$	$4{,}7.10^{-4}$	$4{,}0.10^{-4}$

([a]) Température (°C).

La comparaison des valeurs de k_1 entre elles suggère que la réaction est du premier ordre par rapport à l'acide nitreux quand $[HNO_2] < [Np^V]$.

Quand $[HNO_2] \sim [Np^V]$, les variations de $q = -1/[Np^V].d/dt\,[Np^V]$ (*fig.* 3) en fonction des rapports $[HNO_2]/[Np^V]$ — en coordonnées logarithmiques — montrent que lorsque $[HNO_2]/[Np^V] \ll 1$ les points sont voisins de droites de pente égale à l'unité, on a alors $q = k_1\,[HNO_2]/[Np^V]$) ce qui correspond à $-d/dt\,[Np^V] = k_1\,[HNO_2]$.

Lorsque $[HNO_2]/[Np^V] \gg 1$ les points sont voisins de droites horizontales soit $q = k_2$ et $-d/dt\,[Np^V) = k_2\,[Np^V]$. Le domaine intermédiaire est constitué par un arc de courbe asymptote aux deux droites.

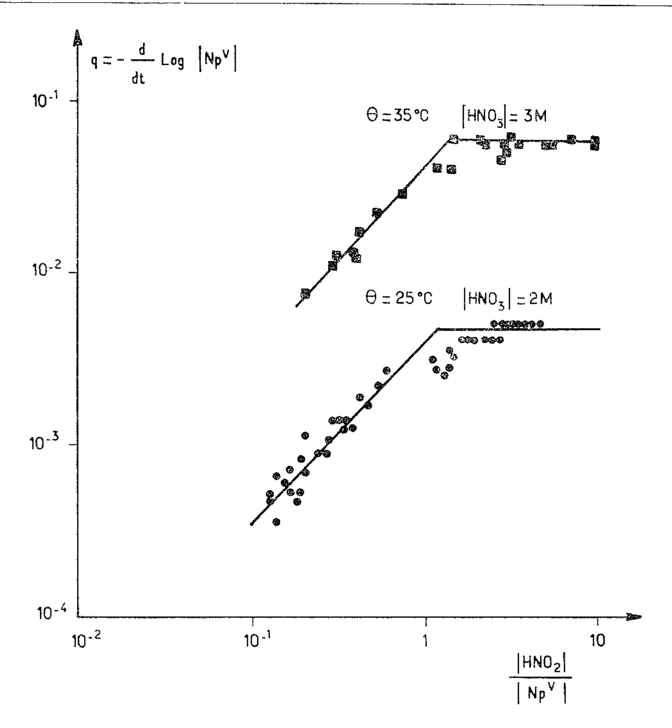


Fig. 3. — Influence du rapport $[HNO_2]/[Np^V]$ sur la vitesse de réaction.

En conclusion, nous proposons l'expression suivante comme équation de vitesse pour la réaction (I), expression valable à température et concentration en acide nitrique constantes :

$$-d/dt\,[Np^V] = c.[HNO_2].[Np^V]/(a.[HNO_2]+b\,[Np^V])$$

Quand $[HNO_2] \gg [Np^V]$: $-d/dt\,[Np^V] = c\,[Np^V]/a$.

Quand $[HNO_2] \ll [Np^V]$: $-d/dt\,[Np^V] = c\,[HNO_2]/b$.

Expressions en accord avec les résultats expérimentaux.

(*) Séance du 6 octobre 1975.

(1) T. H. Siddall III et E. K. Dukes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 790.
(2) J. L. Swanson, BNWL, 1017 (May 9, 1969).
(3) J.-P. Moulin, *Thèse*, Paris, 1974.

Laboratoire de Chimie nucléaire appliquée,
École centrale des Arts et Manufactures,
Grande-Voie-des-Vignes,
92290 *Châtenay-Malabry*

et

Département de Génie radioactif,
Centre d'Études nucléaires,
92260 *Fontenay-aux-Roses.*

CATALYSE. — *Spectroscopie photo-électronique du système* MoS_2-Co_9S_8 *: Étude des catalyseurs d'hydrodésulfuration à faible teneur en cobalt.* Note (*) de MM. **Paul Canesson** et **Paul Grange**, présentée par M. Paul Laffitte.

Cette Note présente les résultats d'une étude par spectroscopie photoélectronique des catalyseurs MoS_2-Co_9S_8 dans le domaine de composition $Co/Co + Mo < 0,1$. Le soufre est principalement sous forme de sulfure. Le molybdène présente un spectre complexe pouvant être attribué à un mélange d'ions Mo^{+4} et Mo^{+5}. Il n'a pas été possible de mettre le spectre de l'ion cobalt en évidence.

L'hydrodésulfuration et l'hydrotraitement des différentes fractions issues de la distillation des pétroles bruts s'effectuent dans la majorité des cas sur des catalyseurs à base d'un mélange de composés du cobalt et du molybdène. Cependant, le rôle du métal que l'on

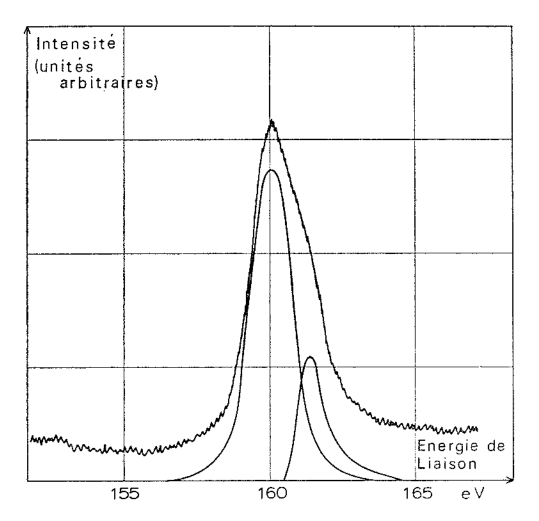


Fig. 1. — Spectre ESCA du soufre, niveau 2 *p*.

admet généralement jouer le rôle de promoteur, le cobalt, vis-à-vis de ce que l'on pense être la ou les phases actives proprement dites, c'est-à-dire les composés du molybdène, est encore mal connu; on trouve plusieurs interprétations dans la littérature [(1), (2), (3)].

Afin d'essayer de préciser l'état de surface de ces catalyseurs, on a entrepris l'étude par spectroscopie ESCA des masses amorphes associant les sulfures de cobalt et de molybdène, et en particulier celles qui ont une teneur atomique en cobalt ($Co/Co+Mo$) inférieure à 0,05. On sait en effet que, pour ces faibles pourcentages, l'activité catalytique passe par un minimum, le paramètre c de la maille hexagonale de MoS_2 étant également minimal (4).

Les catalyseurs sont obtenus par macération du mélange des oxydes Co_3O_4 et MoO_3 dans le sulfure d'ammonium, suivant la procédure déjà décrite (5). Les spectres ESCA sont obtenus à partir de ces préparations, le doublet $4f$ d'un film d'or évaporé sur l'échantillon servant de référence (énergie de liaison $4f_{7/2} = 82,8$ eV; $4f_{5/2} = 86,4$ eV).

Le soufre (*fig.* 1) est principalement au degré d'oxydation −2, avec une énergie de liaison moyenne du niveau $2p$ égale à 160,7 eV ($\sigma = 0{,}086$). Cependant, comme l'indique la figure 1, il est possible de décomposer le spectre suivant la méthode des miroirs; on met ainsi en évidence un second état énergétique du soufre, décalé de 1,65 eV vers les plus fortes

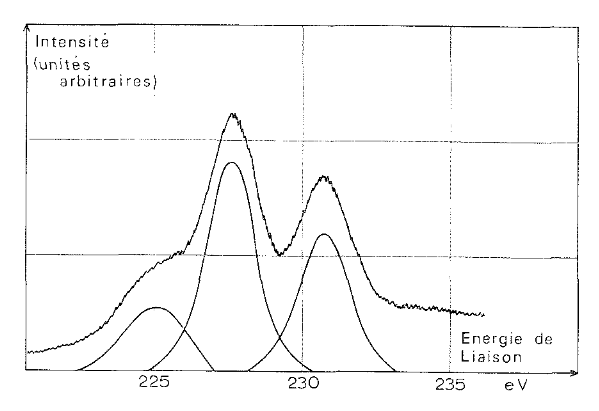


Fig. 2. — Spectre ESCA du niveau 3 *d* du molybdène pour MoS_2.

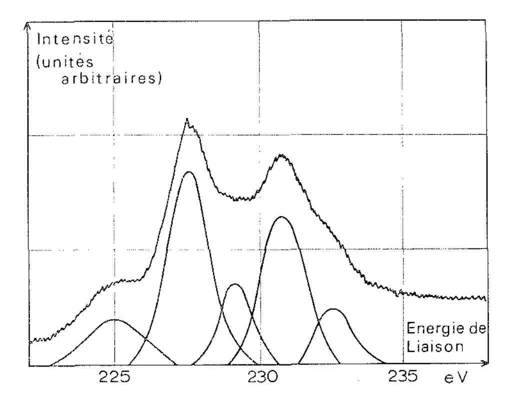


Fig. 3. — Spectre ESCA du niveau 3 *d* du molybdène pour un catalyseur contenant 0,5 % de cobalt.

énergies de liaison. Il pourrait correspondre à du soufre élémentaire, au degré d'oxydation O. Ce sont les deux seuls états du soufre qu'il a été possible d'observer par ESCA sur ces catalyseurs.

Le spectre des électrons 3 *d* du molybdène est simple (*fig.* 2) dans le cas du sulfure de molybdène MoS_2 pur. On observe, à côté du niveau $2s$ du soufre situé aux environs de 225,05 eV, les pics des niveaux $3d_{5/2}$ et $3d_{3/2}$ du molybdène, respectivement situés à 227,6 et 230,8 eV ($\sigma = 0{,}087$). Par contre, pour une teneur atomique en cobalt comprise entre 0,005 et 0,05, le spectre des niveaux 3 *d* du molybdène est plus complexe (*fig.* 3).

On peut distinguer deux états énergétiques différents pour ce cation, la différence d'énergie de liaison étant de l'ordre de 1,4 eV. Pour des compositions molaires en cobalt supérieures ou égales à 0,05, le spectre du molybdène est de nouveau simple et semblable à MoS_2.

Le cobalt ne donne pas de signal ESCA observable en un temps d'accumulation raisonnable, même avec un catalyseur ayant une teneur atomique de 0,05 en cobalt. Cela suggère que cet élément n'est pas en surface, mais plutôt réparti à l'intérieur du réseau de MoS_2 [3], car dans l'hypothèse où la proportion de cobalt dans les couches superficielles correspondrait à la composition globale, on devrait le détecter.

En ce qui concerne le molybdène, la différence observée entre les deux états énergétiques est inférieure au glissement attendu entre les composés MoS_2 et MoS_3 , glissement dont la valeur devrait atteindre environ 2,3 eV (6). On peut donc difficilement attribuer le spectre complexe observé à la présence simultanée dans l'échantillon des deux sulfures de molybdène MoS_2 et MoS_3; par ailleurs, la présence de MoS_3 est pratiquement exclue par suite des conditions réductrices lors de la préparation des catalyseurs. La valeur du glissement expérimental suggère la présence d'entités Mo^{+5}; la présence de molybdène au degré d'oxydation +5 serait liée à la présence de cobalt en faible quantité en substitution dans le réseau de MoS_2 [[3], [7]], l'ensemble présentant une activité catalytique plus faible que le sulfure de molybdène pur.

(*) Séance du 29 septembre 1975.

[1] G. C. A. Schuit et B. G. Gates, *A.I.Ch.E. J.*, 19, 1973, p. 417.

[2] A. C. Faragher et P. Cossee, *Proc. Ve Congr. Intern. Catalyse* (J. W. Hightower), North Holland, Amsterdam/London, 1973, p. 1301.

[3] G. Hagenbach, Ph. Courty et B. Delmon, *J. Catal.*, 31, 1973, p. 264.

[4] G. Hagenbach et B. Delmon, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1489.

[5] G. Hagenbach, Ph. Courty et B. Delmon, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 783.

[6] P. Ratnasamy, *Indian J. Chem.*, 11, 1973, p. 695.

[7] V. Perrichon, J. Vialle, P. Turlier, G. Delvaux, P. Grange et B. Delmon (à paraître).

Groupe de Physico-Chimie minérale
et de Catalyse,
1, *place Croix-du-Sud*,
B-1348-*Louvain-la-Neuve*,
Belgique.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Synthèse et caractérisation par résonance magnétique nucléaire de mono- et de diméthylol urées.* Note (*) de Mme **Brigitte Richard** et M. **Albert Gourdenne**, présentée par M. Georges Champetier.

La résonance magnétique nucléaire permet d'identifier les dérivés mono- et diméthylolés de l'urée qui sont les premiers termes des condensations urée-formaldéhyde et montre que l'addition de deux moles d'aldéhyde formique à une mole d'urée conduit à un mélange de N, N'-diméthylol urée et de N, N-diméthylol urée.

Les premiers termes de la réaction de condensation du formaldéhyde avec l'urée sont les dérivés mono- et diméthylolés de l'urée. La structure chimique de la monométhylol urée a été déterminée sans ambiguïté par analyse CNH et spectroscopie infrarouge ([1]). Par contre, celle de la diméthylol urée n'est pas encore bien définie. En effet, les conclusions

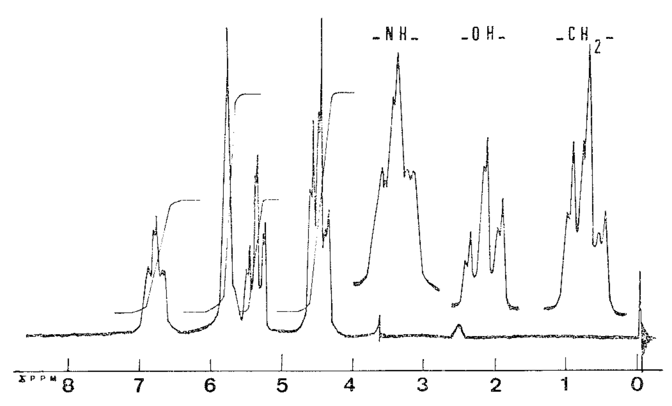


Fig. 1. — Spectre de la monométhylol urée (référence : TMS-étalement : S_W = 250 Hz).

auxquelles conduisent la spectroscopie infrarouge ([1]) et l'étude de la réactivité chimique des atomes d'hydrogène résiduels portés par les fonctions amine ([2]), demeurent incertaines quant à la présence de groupements $-NH_2$.

Dans le cadre du présent travail, il est montré que la résonance magnétique nucléaire (RMN) permet d'identification complète des urées mono- et diméthylolées.

Synthèse. — Les dérivés mono et diméthylolés de l'urée ont été préparés à 4°C par mélange direct d'une mole d'urée et d'une ou deux moles de formaldéhyde (solution aqueuse à 30 %) ([3]), précipités par l'alcool et séchés sous vide à 40°C. Leur composition chimique, déterminée par analyse CHN, est en accord avec celle que prévoit la stoechiométrie des réactions de condensation. D'autre part une tentative de synthèse de triméthylol urée a été faite dans les conditions expérimentales précédentes à partir d'un mélange de diméthylol urée et de formaldéhyde en proportions équimolaires.

Analyse RMN. — L'étude par RMN du proton des divers condensats a été conduite sur un appareil « Varian » A 60, travaillant en 60 MHz, la température de la sonde étant 37°C. Les spectres des dérivés de l'urée (*fig.* 1 et 2) ont été réalisés à partir de leurs solutions

dans le diméthylsulfoxyde (DMSO) deutérié. L'attribution des divers signaux a été effectuée d'après Silverstein et coll ([4]).

Les protons des groupements $-NH-$, $-CH_2-$ et $-OH$ contenus dans la monométhylol urée (*fig.* 1) résonnent sous forme de triplets par suite des couplages CH_2-NH et

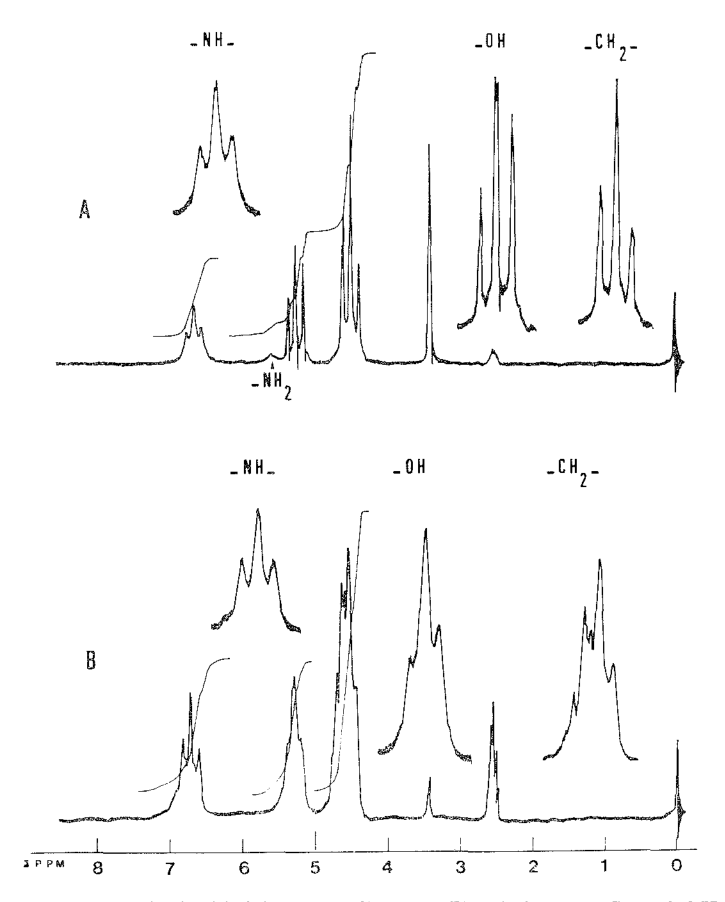


Fig. 2. — Spectre de diméthylol urées (référence : TMS-étalement : $S_W = 250$ Hz).
A, mélange des deux isomères; B, N, N'-diméthylol urée.

CH_2-OH ($J_{CH_2-NH} = J_{CH_2-OH} = 7{,}0$ Hz). D'autre part, à l'intérieur de chaque triplet, les signaux sont dédoublés en raison du caractère éthylénique de la liaison C—N de la fonction amide. La valeur de la constante de rotation restreinte correspondante est 2,5 Hz.

TABLEAU

Déplacements chimiques (10^{-6}) *des protons de la monométhylol urée et de la diméthylol urée*

Composé	$-NH_2$	$-NH-$	$-CH_2OH$	$-CH_2OH$	H_2O	DMSO
Monométhylol urée..........	5,8	6,6-6,9	5,2-5,5	4,3-4,6	3,6	2,5
Diméthylol urée.............	5,5-5,7	6,6-6,8	5,1-5,4	4,3-4,7	3,4	2,5

Le spectre de la diméthylol urée obtenue par mélange direct de l'urée et du formaldéhyde (*fig.* 2 A) permet de retrouver la rotation restreinte et les couplages précédents avec des constantes identiques. Il montre aussi l'existence de protons de la fonction amine primaire $-NH_2$. Ceci traduit que le dérivé diméthylolé est un mélange de ses deux isomères dont les proportions sont calculées à partir de la courbe d'intégration : N,N'-diméthylol urée (93 %) et N,N-diméthylol urée (7 %).

L'analyse par RMN du condensat résultant de l'addition mole à mole du formaldéhyde à la diméthylol urée – 2 isomères (*fig.* 2 B) – montre qu'il est constitué uniquement de N,N'-diméthylol urée. Ceci implique que la fixation d'une mole de formaldéhyde sur l'hydrogène de la fonction amine primaire de la N,N-diméthylol urée entraîne la disparition de l'une des deux fonctions méthylol portées par l'amine tertiaire avec départ d'aldéhyde formique et traduit le fait que l'isomère symétrique de la diméthylol urée est plus stable que l'isomère dissymétrique par effet de mésomérie.

(*) Séance du 6 octobre 1975.

(1) H. J. Becher, *Chem. Ber.*, 89, 1936, p. 1951.
(2) J. I. de Jong et J. de Jonge, *Rec. trav. chim.*, 72, 1953, p. 169.
(3) J. I. de Jong et J. de Jonge, *Rec. trav. chim.*, 71, 1952, p. 643.
(4) R. M. Silverstein et G. Clayton-Bassler, *Identification spectrométrique des composés organiques*, Masson, Paris, 1968, p. 96.

Laboratoire de Physicochimie des hauts Polymères,
École Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse,
118, *route de Narbonne,*
31077 *Toulouse Cedex.*

CHIMIE THÉORIQUE. — *Comparaison de quelques variantes de la méthode de MacLachlan pour le calcul des densités de Spin.* Note (*) de MM. **Patrick Decock** et **Pascal Devolder**, présentée par M. Louis de Broglie.

On compare quatre formulations distinctes de la méthode de McLachlan pour le calcul théorique des densités de spin des radicaux. Le meilleur accord avec l'expérience est obtenu par une méthode prenant en compte la variation de l'intégrale d'échange avec l'ordre de liaison.

Parmi les travaux issus de l'approximation topologique de Huckel, la méthode proposée par MacLachlan ([1]) (ML) pour le calcul des densités de spin est la plus usitée, probablement en raison de sa simplicité et de sa souplesse. En outre, comme l'illustre le radical benzyle [([2]), ([3]), ([4])], elle donne souvent d'aussi bons résultats que les méthodes plus élaborées.

La méthode de ML consiste en un traitement de perturbation de l'hamiltonien sans contrainte de spin dans le formalisme de A. Brickstock et J. A. Pople ([5]) : la résolution des deux systèmes d'équations pour les n spin orbitales α et les $n-1$ spin orbitales β conduit à

(5) $$F^{\alpha}_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + \sum_{\sigma \neq \mu} (P_{\sigma\sigma} - 1)\gamma_{\mu\sigma} + P^{\beta}_{\mu\mu}\gamma_{\mu\mu}; \qquad F^{\alpha}_{\mu\nu} = H^{c}_{\mu\nu} - P^{\alpha}_{\mu\nu}\gamma_{\mu\nu}.$$

ML considère que l'introduction de l'électron célibataire de spin α dans la n-ième orbitale ne la modifie pas : seules les n-1 spin orbitales α sont affectées : la densité de spin ρ_μ sur l'atome μ vaut donc

(1) $$\rho_\mu = C^2_{n\mu} + \sum_{r=1}^{n-1} C'^2_{r\mu} - C^2_{r\mu},$$

où les $c'_{r\mu}$ sont solutions du déterminant séculaire de Huckel ainsi modifié :

(2) $$\Delta H_{\mu\nu} = F^{\alpha}_{\mu\nu} - F^{\beta}_{\mu\nu}.$$

ML suggère l'utilisation du formalisme des polarisabilités de Coulson ([6]) :

(3) $$\rho_\mu = C^2_{n\mu} + \sum_{\nu} \pi_{\mu\nu} \Delta H_{\nu\nu} + \sum_{\nu,\sigma} \pi_{\mu,\nu\sigma} \Delta H_{\nu\sigma}.$$

En négligeant la deuxième sommation dans (3) et en posant

$$\Delta H_{\nu\nu} = -C^2_{n\nu}\gamma_{\mu\nu} = 2\lambda\beta\, C^2_{n\nu}$$

avec $\lambda \sim 1$ à 1,2 on aboutit aux deux formulations de la méthode de ML : méthode $\Delta\alpha$ (1) et méthode POL 1 (3).

Dans POL 1, les polarisabilités atome-atome, notées $\pi^1_{\mu\nu}$, sont celles du cation du radical envisagé :

$$\pi^1_{\mu\nu} = 4 \sum_{r=1}^{n-1} \sum_{s=n}^{2n-1} \frac{C_{r\mu} C_{r\nu} C_{s\mu} C_{s\nu}}{E_r - E_s}.$$

L'approche que nous proposons utilise les orbitales de Huckel comme approximation d'ordre 0. Pour un radical alternant impair les atomes peuvent être divisés en deux classes (n « étoilés » et $n-1$ « non étoilés »); les équations (5) conduisent, après la première itération, *pour un radical neutre alternant impair* à : $F^{\alpha}_{\mu\mu} - F^{\beta}_{\mu\mu} = -C^2_{n\mu}\gamma_{\mu\mu}$,

$$F^{\alpha}_{\mu\nu} - F^{\beta}_{\mu\nu} = \begin{cases} 0 & \text{si } \mu \text{ et } \nu \text{ voisins ou si } \mu \text{ et } \nu \text{ de classe distincte} \\ -C_{n\mu}C_{n\nu}\gamma_{\mu\nu} & \text{si } \mu \text{ et } \nu \text{ de même classe} \end{cases}$$

Il apparaît donc que la variation de densité de spin sur l'atome μ par rapport à l'ordre 0 peut être envisagée comme une variation de charge pour le radical lui-même (et non plus le cation). En passant au formalisme des polarisabilités, on a : POL 2 :

$$\rho_{\mu} = C^2_{n\mu} + \sum_{\nu} \pi^2_{\mu\nu} C^2_{n\nu}, \tag{4}$$

$\pi^2_{n\nu}$ étant la polarisabilité atome-atome du radical [$\pi^2_{\mu\nu} \neq \pi^1_{\mu\nu}$ ([6])]. Contrairement à l'expression (3), il n'y a pas de seconde sommation puisque $\pi^2_{\mu,\nu\sigma} \equiv 0$ pour un alternant neutre. On montre que les polarisabilités atome-atome d'un système à couches complètes sont modifiées comme suit pour un radical ([7]) :

$$\pi^2_{\mu\nu} = 4\sum_{r=1}^{n-1}\sum_{s=n}^{2n-1} \frac{C_{r\mu}C_{r\nu}C_{s\mu}C_{s\nu}}{E_r - E_s} + 2\sum_{r\neq n} \frac{C_{n\mu}C_{n\nu}C_{r\mu}C_{r\nu}}{E_n - E_r}$$

Les méthodes POL 1 et POL 2 donnent les mêmes densités de spin sur les atomes non étoilés donc des densités de spin négatives identiques pour les radicaux alternants neutres.

Remarquons que dans la méthode POL 1, l'absence des termes non diagonaux – seconde sommation de 3 – ne se justifie que pour les anions alternants. Dans ce travail, on confronte les méthodes $\Delta\alpha$, POL 1 et POL 2 avec l'expérience. Pour chaque méthode, la constante Q de MacConnell est telle que l'écart quadratique moyen σ de $(a^{\exp}_{\mu} - Q\,\rho_{\mu})$ – calculé pour les seules valeurs expérimentales non équivalentes – soit minimal. L'accord avec l'expérience, reflété par la valeur de σ, est meilleur pour POL 2 que pour POL 1 et $\Delta\alpha$. En outre, en accord avec l'expérience, la méthode POL 2 donne ρ ortho $< \rho$ para pour les radicaux de type arylméthyle. Enfin, les valeurs de Q sont plus proches de la valeur moyenne considérée comme « bonne » pour les radicaux neutres [$Q \sim 27$ G ([8])].

Les méthodes précédentes : $\Delta\alpha$, POL 1, POL 2 négligent la variation de l'intégrale d'échange avec la longueur de liaison. Quelques auteurs, cependant, en tiennent compte tant dans la méthode INDO ([9]) que dans la méthode de ML [([1]), ([3])]. En particulier, Nowakowski ([3]) obtient des résultats comparables aux nôtres en appliquant la méthode $\Delta\alpha$ de ML à des orbitales de Huckel self-consistantes :

$$\beta_{\mu\nu} = \beta^0_{\mu\nu} \exp 0{,}18\, g\,(P_{\mu\nu} - 2/3) \tag{6}$$

ce qui revient, pour la liaison, à ramener la variation de l'intégrale d'échange à celle de l'ordre de liaison par rapport à celui du benzène : 2/3. Nous avons préféré évaluer cette variation par rapport à l'ordre de liaison $\bar{P}$ du radical étudié :

$$\beta_{\mu\nu} = \beta^0_{\mu\nu} \exp 0{,}18\, g\,(P_{\mu\nu} - \bar{P}),$$

TABLEAU

Densités de spin et constantes de couplage pour quelques radicaux

	Référence	a_μ^{exp}	λ	Δα ρ_μ	Δα a_μ^{th}	Δα Q σ	POL 1 ρ_μ	POL 1 a_μ^{th}	POL 1 Q σ	POL 2 ρ_μ	POL 2 a_μ^{th}	POL 2 Q σ	POL 3 (une itération) ρ_μ	POL 3 a_μ^{th}	POL 3 Q σ
Benzyle	(2)	16,35	1	0,889	17,18	°	0,77	17,25		0,62	16,52		0,601	16,27	
		5,14		0,155	3,00	19,32	0,161	3,60	22,41	0,201	5,36	26,62	0,207	5,59	27,06
		1,75		−0,070	1,35		−0,063	1,40		−0,063	1,67		−0,064	1,74	
		6,14		0,086	1,67	2,52	0,137	3,06	1,79	0,205	5,45	0,374	0,219	5,93	0,246
Diphénylméthyle plan (xanthyle)	(11)	12,7	1	0,560	13,08		0,534	13,02		0,449	12,57		0,451	12,58	
		3,41		0,129	3,00	23,31	0,129	3,13	24,37	0,139	3,90	28,00	0,137	3,82	27,88
		0,94		−0,043	1,01		−0,043	1,04		−0,043	1,19		0,042	1,16	
		4,06		0,112	2,62	0,77	0,119	2,89	0,623	0,140	3,91	0,294	0,143	3,98	0,246
Diphénylméthyle : $\beta_{12} = 0,92$ (23°)	(12)	14,7	1,2 23°	0,661	15,18		0,726	15,13		0,50	14,62		0,507	14,67	
		3,7		0,120	2,77	22,98	0,122	2,95	24,12	0,139	4,06	29,27	0,135	3,92	28,92
		1,35		−0,046	1,06		−0,048	1,16		−0,048	1,41		−0,047	1,36	
		4,2		0,097	2,24	1,12	0,109	2,64	0,9	0,140	4,10	0,191	0,142	4,10	0,119
Triphénylméthyle : $\beta_{12} = 0,87$ (30°)	(13)	2,57	1,2 30°	0,093	2,86		0,096	2,81		0,104	2,71		0,099	2,67	
		1,13		−0,031	0,97	30,79	−0,036	1,05	29,28	−0,036	0,94	26,14	−0,034	0,92	26,91
		2,81		0,083	2,55	0,24	0,088	2,59	0,193	0,104	2,73	0,146	0,103	2,78	0,138
Fluorényle : $\beta_{12} = \beta_{28} = 0,95$	(14) (17)	13,49	1,2	0,499	13,53	27,08	0,568	13,77		0,450	13,58		0,457	13,58	
		0,8		−0,016	6,45		−0,024	0,60	24,22	−0,019	0,58	30,19	−0,021	0,63	29,73
		3,90		0,131	3,53	0,437	0,097	2,36		0,119	3,60		0,121	3,61	
		0,6		0,048	1,31		−0,016	0,38	0,80	−0,004	0,11	0,31	−0,009	0,27	0,235
Xanthyle : $h_O = 2$, $k_{CO} = 0,8$	(11)	12,73	1	0,529	12,98		0,507	12,97		0,42	12,54		0,439	12,57	
		3,425		0,144	3,52	24,55	0,138	3,52	25,59	0,143	4,22	29,61	0,139	3,97	28,63
		0,988		−0,004	1,00		−0,037	0,96		−0,035	1,04		−0,039	1,13	
		4,047		0,114	2,80	0,584	0,114	2,92	0,533	0,130	3,84	0,409	0,138	3,96	0,265
		0,89		−0,024	0,60		−0,023	0,59		0,018	0,54		−0,032	0,93	
Thioxanthyle : $h_S = 1,6$, $h_{SC} = 0,65$	(15)	11,82	1	0,533	12,11		0,51	12,10		0,426	11,70		0,440	11,73	
		3,85		0,142	3,23	22,72	0,115	2,73		0,131	3,60		0,139	3,70	
		3,20		−0,04	0,96		0,136	3,22	23,72	0,141	3,87	27,44	0,138	3,67	26,64
		1,07		0,115	2,61	0,599	−0,039	0,92		−0,037	1,02		−0,04	1,06	
		1,07		0,03	0,66		−0,028	0,67	0,549	−0,024	0,67	0,372	−0,035	+0,92	0,233

où $\bar{P}$ est la moyenne des ordres de liaison calculés par la méthode de Huckel simple ($\bar{P}$ radical benzyle = 0,623). On applique alors la méthode POL 2 à des orbitales de Huckel déterminées à partir de cette relation ([10]). Cette méthode, appelée POL 3, améliore à nouveau l'accord avec l'expérience tout en évitant la recherche de la self-consistance ([16]).

(*) Séance du 6 octobre 1975.

([1]) A. D. McLachlan, *Mol. Phys.*, 3, 1960, p. 233.

([2]) A. Carrington et I. C. P. Smith, *Mol. Phys.*, 9, 1965, p. 137.

([3]) J. Nowakowski, *Theoret. Chim. Acta*, 18, 1970, p. 133.

([4]) (*a*) J. Baudet et G. Berthier, *J. Chim. Phys.*, 60, 1963, p. 1161. UHF + CI; (*b*) INDO : J. A. Pople, D. A. Beveridge et P. A. Dobosh, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, n° 16, 1968, p. 4201; (*c*) *Ab initio :* A. Hinchliffe, *Chem. Phys. Letters*, 27, n° 3, 1974, p. 454.

([5]) A. Brickstock et J. A. Pople, *Trans. Farad. Soc.*, 50, 1954, p. 268.

([6]) C. A. Coulson et S. Streiweser, *Dictionary of π Electron Calculations*, Pergamon, 1965 : Dans cet ouvrage les polarisabilités calculées pour les systèmes radicalaires sont celles des anions correspondants : $\pi^{1}_{\mu\nu}$.

([7]) J. Gayoso a étendu l'ensemble du formalisme des polarisabilités aux systèmes radicalaires : *J. Chim. Phys.*, 68, 1971, p. 1096.

([8]) J. R. Bolton dans *Radicals ions*, Interscience publishers, chap. 1, 1968, John Wiley Sons.

([9]) (*a*) H. G. Benson et A. Hudson, *Mol. Phys.*, 20, n° 1, 1971, p. 185; (*b*) D. L. Beveridge et E. Guth, *J. Chem. Phys.*, 55, 1971, p. 458.

([10]) Pour le radical benzyle, la valeur g = 1,94 donne des résultats un peu meilleurs que celle g = 2,68 proposée par Coulson et Golebiewski, *Proc. Phys. Soc.*, 78, 1961, p. 1310. Cette valeur g = 1,94 a été adoptée pour l'ensemble des calculs.

([11]) M. D. Sevilla et G. Wincow, *J. Phys. Chem.*, 72, n° 10, 1973 p. 3635.

([12]) A. R. Bassindale, A. J. Bowles, A. Hudson et R. A. Jackson, *Tetrahedron Letters*, n° 34, 1973, p. 3185.

([13]) (*a*) W. J. van den Hart, *Mol. Phys.*, 19, n° 1, 1970, p. 75; (*b*) K. Schreisser, A. Berndt et F. Baer, *Mol. Phys.*, 26, n° 4, 1973, p. 929.

([14]) F. A. Neugebauer et W. R. Groh, *Tetrahedron Letters*, n° 12, 1973, p. 1005.

([15]) P. Devolder et P. Goudmand, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 1001.

([16]) Pour le radical benzyle, l'obtention de la self-consistance n'améliore pas la méthode POL 3.

([17]) Nos résultats sont en bon accord avec le spectre récent attribué au radical fluorényle. A. Atto, *Chem. Phys. lett.*, 33, 1975, p. 477.

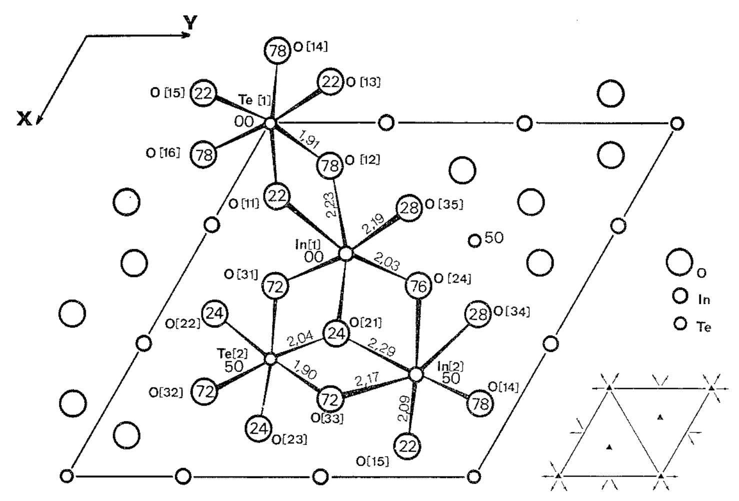
Centre de Spectrochimie,
Laboratoire de Physicochimie des États excités et des Radicaux libres,
Université des Sciences et Techniques de Lille,
U. E. R. de Chimie,
B. P. n° 36,
59650 *Villeneuve d'Ascq.*

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline du tellurate d'indium* In_2TeO_6.

Note (*) de M. **Bernard Frit**, présentée par M. Jean Wyart.

La structure cristalline du tellurate In_2TeO_6 a été déterminée à partir de clichés de Weissenberg et par analogie avec la structure du tellurate Tl_2TeO_6. Comme ce dernier, In_2TeO_6 est isotype du fluosilicate de sodium Na_2SiF_6. Les atomes métalliques occupent de manière ordonnée la moitié des sites octaédriques d'un empilement hexagonal compact peu déformé d'atomes d'oxygène.

L'existence du tellurate In_2TeO_6 a été signalée par Natansohn puis nous-mêmes [(1), (2)]. L'examen de son spectre X nous avait conduit à l'indexer comme Natansohn dans le système hexagonal. Peu après, Redman, Binnie et Mallio, après examen attentif des intensités diffractées par un échantillon monocristallin remarquaient que la symétrie



Projection de la structure sur le plan xOy (groupe spatial P 3 2 1).

réelle était trigonale et le groupe de Laue $P\,\bar{3}\,m\,1$, ce qui, compte tenu de l'absence d'extinction systématique, permettait d'envisager trois groupes spatiaux : $P\,\bar{3}\,m\,1$, $P\,3\,m\,1$ et P 3 2 1 (3). Parallèlement, Malone, Dorrian, Muller et Newnham montraient par analyse de son spectre X de poudre que le tellurate vraisemblablement isomorphe Lu_2TeO_6 cristallisait avec la structure type Na_2SiF_6 (groupe d'espace P 3 2 1) (4). Enfin, tout récemment nous avons montré que le tellurate Tl_2TeO_6 dont le spectre X présente de très fortes analogies avec ceux de Lu_2TeO_6 et In_2TeO_6, présentait également la structure de Na_2SiF_6 (5). De manière à confirmer rigoureusement l'isotypie de ces trois tellurates, nous avons entrepris l'étude fine sur monocristal de la structure de In_2TeO_6.

Des cristaux prismatiques, parfaitement formés, ont été obtenus par oxydation ménagée à 1 050°C du tellurite $In_2Te_3O_9$. Leur étude sur chambre de Bragg et de Weissenberg a permis de vérifier la symétrie trigonale et les paramètres de la maille hexagonale obtenus à partir du spectre X de poudre (a = 8,883 ± 0,004 Å, c = 4,823 ± 0,002 Å, Z = 3).

Nous avons isolé un cristal en forme de prisme hexagonal régulier, de faibles dimensions (longueur = 0,3 mm, section = 0,06 mm). Diverses strates *hkn* ($n = 0, 1, 2, 3, 4, 5$) ont été enregistrées par la technique des films multiples, à l'aide d'une chambre de Weissenberg munie d'un dispositif d'intégration (rayonnement MoK_α). L'intensité de chaque tache a été mesurée au microdensitomètre et corrigée du facteur de Lorentz-polarisation. Etant donné la valeur $\mu = 171\ cm^{-1}$ du coefficient d'absorption linéaire pour le rayonnement K_α du molybdène, en assimilant le cristal à un cylindre de rayon $R = 3.10^{-3}$ cm, on obtient une valeur relativement faible du produit $\mu R = 0,51$. Il n'a donc pas été effectué de correction d'absorption. Nous disposons alors de 323 réflexions indépendantes.

Tous les calculs ont été réalisés sur calculatrices « IBM 1130 » et « IRIS » 80. Les facteurs de diffusion atomique ont été tirés des tables de McMaster, Ker del Grande, Mallet et Hubbel ([6]).

Un premier calcul d'affinement, effectué par une méthode de moindres carrés et portant sur les positions des seuls cations a été effectué en prenant pour base des coordonnées atomiques identiques à celles obtenues pour le tellurate Tl_2TeO_6 ([5]). Il conduit à une valeur du coefficient R classique, $R = \sum |KF_0 - |F_c|| / \sum KF_0 = 0,11$.

L'introduction des atomes d'oxygène, et la libération des facteurs d'agitation thermique isotrope, permet d'abaisser rapidement le coefficient R à la valeur 0,078, mais l'affinement diverge alors et conduit à des valeurs des facteurs d'agitation thermique aberrantes.

Après rejet de huit réflexions parmi les plus fortes, correspondant à de faibles valeurs de θ et apparaissant de manière évidente systématiquement sous-évaluées (phénomène fréquent avec les enregistrements photographiques du rayonnement MoK_α filtré), l'affinement s'effectue correctement et après quatre cycles réalisés avec la matrice complète le facteur R se stabilise à la valeur R = 0,049 pour 318 réflexions indépendantes. Les résultats obtenus sont portés dans le tableau I. Un dernier calcul effectué dans le cadre du groupe moins symétrique P 3, n'apporte aucune amélioration du coefficient R. Le groupe P 3 2 1 peut donc être conservé ([8]).

TABLEAU I

Coordonnées réduites et facteur d'agitation thermique isotrope des atomes
(les déviations standards sont données entre parenthèses).

Atome	*x*	*y*	*z*	B (Å²)	Position
In (1).........	0,629 4 (2)	0	0	0,49 (2)	3 *e*
In (2).........	0,292 3 (2)	0	1/2	0,44 (2)	3 *f*
Te (1).........	0	0	0	0,24 (3)	1 *a*
Te (2).........	1/3	2/3	0,499 7 (5)	0,25 (2)	2 *d*
O (1).........	0,088 7 (24)	0,881 5 (24)	0,784 1 (49)	0,93 (28)	6 *g*
O (2).........	0,460 4 (34)	0,587 3 (40)	0,763 6 (77)	2,43 (49)	6 *g*
O (3).........	0,223 2 (27)	0,760 6 (26)	0,279 8 (55)	1,04 (25)	6 *g*

La figure représente la projection de la structure sur le plan *xOy*. Les cotes *z* portées ont été multipliées par 100. Les distances interatomiques les plus courtes et les principaux angles de liaison sont portés dans le tableau II.

Comme Tl_2TeO_6, In_2TeO_6 est donc bien isotype de Na_2SiF_6. Les anions O^{2-} constituent un empilement hexagonal compact légèrement déformé dont le tiers et le sixième des lacunes octaédriques sont respectivement occupés par les cations In^{3+} et Te^{6+}. Les octaèdres (InO_6) et (TeO_6) sont liés entre eux, dans un même plan compact par mise en commun d'une arête, d'un plan compact à l'autre par mise en commun d'un sommet. Comme l'indiquent les valeurs portées dans le tableau II, ces octaèdres et plus particulièrement ceux entourant les atomes d'indium, ne sont pas réguliers. Cette déformation non négligeable des octaèdres (InO_6), également observée pour les octaèdres (TlO_6) dans la structure Tl_2TeO_6, résulte vraisemblablement de la répulsion électrostatique entre cations Te^{6+} et In^{3+} qu'entraîne la mise en commun d'une arête par les octaèdres (InO_6) et (TeO_6).

TABLEAU II

Distances interatomiques les plus courtes et principaux angles de liaison
(déviations standards entre parenthèses — les atomes notés (*) sont en cotes z)

Distances (Å)	
Te (1) (*)—O (12) (*)	1,91 (2)
Te (2) —O (21)	2,04 (3)
Te (2) —O (33)	1,90 (2)
In (1) —O (12) (*)	2,23 (2)
In (1) —O (35)	2,19 (2)
In (1) —O (24) (*)	2,03 (3)
In (2) —O (21)	2,29 (3)
In (2) —O (33)	2,17 (2)
In (2) —O (15)	2,09 (2)
O (11) —O (12) (*)	2,49 (4)
O (11) —O (16) (*)	2,77 (4)
O (11) —O (13)	2,77 (4)
O (12) —O (24)	3,22 (3)
O (12) (*)—O (35)	3,09 (3)
O (12) —O (31)	2,94 (3)
O (24) (*)—O (21)	3,01 (7)
O (24) —O (21)	3,20 (7)
O (24) —O (33)	2,75 (4)
O (21) —O (23)	2,92 (4)
O (21) —O (31)	2,89 (4)
O (21) —O (32)	2,78 (7)
O (21) —O (33)	2,75 (4)
O (31) —O (32)	2,72 (5)
O (21) —O (22)	2,78 (7)

Angles (°)	
O (11) (*)—Te (1)—O (14) (*)	172 (1)
O (11) —Te (1)—O (13)	93,1 (9)
O (12) (*)—Te (1)—O (13)	92,9 (9)
O (31) —Te (2)—O (23)	174 (1)
O (21) —Te (2)—O (32)	174 (1)
O (31) —Te (2)—O (21)	94 (1)
O (22) —Te (2)—O (21)	85 (1)
O (31) —Te (2)—O (32)	92 (1)
O (31) —Te (2)—O (22)	89 (1)
O (11) —In (1)—O (24) (*)	165 (1)
O (31) (*)—In (1)—O (35)	171 (1)
O (12) (*)—In (1)—O (35)	88,9 (9)
O (11) —In (1)—O (12) (*)	67,9 (8)
O (12) —In (1)—O (24) (*)	98 (1)
O (35) —In (1)—O (24) (*)	91 (1)
O (11) —In (1)—O (35)	83,5 (9)
O (21) —In (1)—O (35)	94 (1)
O (21) —In (1)—O (24) (*)	96 (1)
O (21) —In (2)—O (14)	172 (1)
O (33) —In (2)—O (34)	165 (1)
O (14) —In (2)—O (34)	94,5 (9)
O (14) —In (2)—O (33)	100,1 (9)
O (14) —In (2)—O (15)	104,2 (9)
O (14) —In (2)—O (24)	84 (1)
O (21) —In (2)—O (33)	76 (1)
O (21) —In (2)—O (34)	87 (1)
O (21) —In (2)—O (24)	89 (1)

La valeur moyenne des distances In—O dans chaque octaèdre (InO_6), [In (1)—O_{moy} = 2,15 Å, In (2)—O_{moy} = 2,18 Å] est malgré tout en excellent accord avec la valeur $r_{In^{3+}} + r_{O^{2-}}$ = 0,80 Å + 1,40 Å = 2,20 Å calculée en prenant pour rayons ioniques ceux proposés par Shannon et Prewitt [7].

(*) Séance du 20 octobre 1975.

(1) S. Natansohn, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30, 1968, p. 741.

(2) B. Frit et P. Hagenmuller, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 2491.

(3) M. J. Redman, W. P. Binnie et W. J. Mallio, *J. Less-Common Metals*, 23, 1971, p. 313.

(4) J. A. Malone, J. F. Dorrian, O. Muller et R. E. Newnham, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 52, (10), 1969, p. 570.

(5) B. Frit, R. Pressigout et D. Mercurio, *M. R. B.* (à paraître).

(6) W. H. McMaster, N. Kerr del Grande, J. H. Mallet et J. H. Hubbel, *N. B. S.*, *Compilation X-Ray Cross*, 1969, Section UCRL-50174, sec. II, Rev. I.

(7) R. D. Shannon et C. T. Prewitt, *Acta Cryst.*, B 26, 1970, p. 1046.

(8) La liste des facteurs de structure observés et calculés pourra être fournie sur simple demande à l'auteur.

Laboratoire de Chimie structurale,
U. E. R. des Sciences,
123, *rue Albert-Thomas,*
87100 *Limoges.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de l'influence de la polarisation anodique et cathodique et de l'oxygène dissous, sur la corrosion sous fatigue de l'acier maraging* (300). Note (*) de MM. **Edward Labib Ghali** et **Jacques Dumais**, présentée par M. Georges Chaudron.

Des essais de fatigue en présence d'une solution contenant 3,5 % en poids de chlorure de sodium ont été effectués sur l'acier maraging 18 % Ni (type 300). Sous faible polarisation cathodique ne dépassant pas 50 mV, et pour la plupart des contraintes étudiées, la résistance à la fatigue diminue. La polarisation anodique a peu d'influence sur les temps de rupture. Sous polarisations anodique et cathodique, la résistance à la corrosion sous fatigue diminue en fonction de la concentration d'oxygène dissous.

Peu de recherches ont été réalisées sur l'acier maraging (300) dans le but de préciser le mécanisme de la corrosion sous fatigue de cet acier à haute limite élastique. On voit donc l'importance de définir le rôle de la corrrosion électrochimique pendant des essais

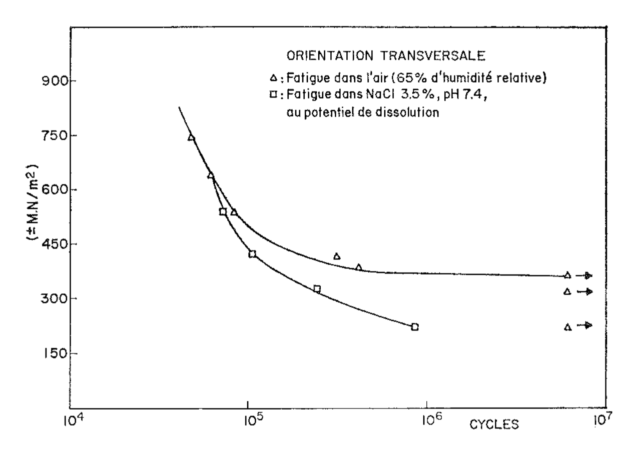


Fig. 1. — Influence de l'air humide et d'une solution corrosive aérée ($8{,}3.10^{-6}$ O_2) sur la résistance à la fatigue de l'acier maraging (300).

de fatigue, par la technique de la polarisation anodique et cathodique. Ainsi la compréhension du mécanisme de corrosion sous fatigue permettra d'évaluer les différents modes de protection de l'acier maraging.

Les caractéristiques mécaniques maximales de l'acier maraging (300) sont obtenues après un premier traitement thermique de mise en solution pendant 1 h à 815°C, et un second traitement de vieillissement pendant 3 h à 482°C conduisant au niveau de résistance mécanique recherché, c'est-à-dire 2 068 M.N./m^2, comme valeur de la limite élastique. Les specimens sont ensuite soumis à la fatigue par contraintes cycliques complètement réversibles, avec une fréquence de 740 cycles/mn. Les spécimens sont orientés transversalement en fonction de la direction de laminage, par rapport aux contraintes imposées. Un potentiostat a été employé pour réaliser les essais sous polarisation.

Nos résultats concernant les courbes de fatigue obtenues dans l'air et dans une solution aérée contenant 3,5 % NaCl (*fig.* 1) montrent que contrairement à la courbe de fatigue obtenue dans l'air, une limite de fatigue n'est pas obtenue dans la solution corrosive, lorsque les essais sont réalisés au potentiel de dissolution.

Dans l'acier à haute limite élastique, un temps d'induction est nécessaire avant que l'initiation de fissures se produise ([1]). Ainsi la présence d'une solution corrosive accélère le processus de déformation plastique pendant la fatigue et diminue par le fait même le temps d'initiation de fissures, et facilite par la suite leur propagation jusqu'à la rupture finale.

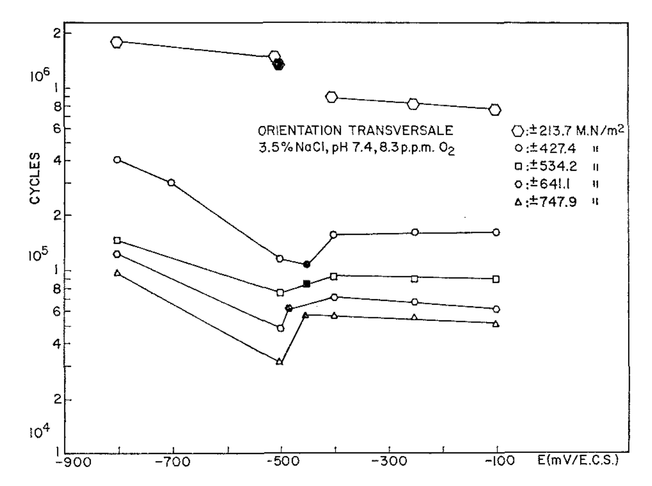


Fig. 2. — Effets de la polarisation cathodique et anodique pendant des essais de corrosion sous fatigue. Les symboles pleins représentent les essais effectués au potentiel de dissolution.

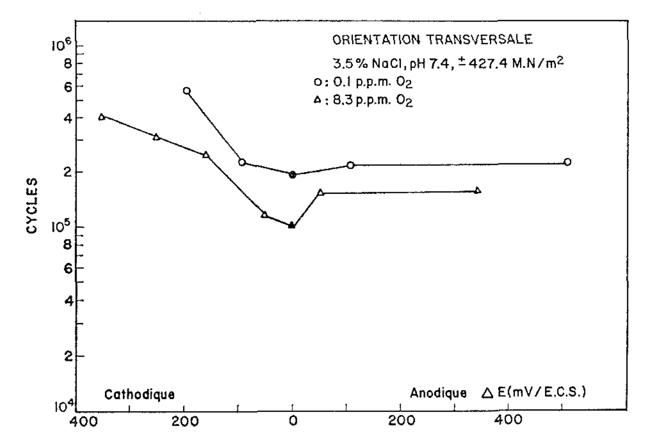


Fig. 3. — Influence de la concentration d'oxygène dissous, pendant des essais de corrosion sous fatigue, sous polarisation cathodique et anodique.

Cette corrosion étant un processus électrochimique, il est donc possible en utilisant un potentiostat, de modifier les conditions d'équilibre de la réaction de dissolution du métal. Ainsi les résultats concernant la résistance à la corrosion sous fatigue de l'acier maraging (300) en fonction des polarisations anodique et cathodique croissantes depuis le potentiel de dissolution (*fig.* 2), montrent que sous faible polarisation cathodique jusqu'à -500 mV/ECS, et pour des valeurs de contraintes égales ou supérieures à $\pm$ 534,2 M.N./m^2, la résistance à la corrosion sous fatigue diminue. Ce phénomène

peut être attribuable à ce qu'un faible courant cathodique diminue plus rapidement le nombre de fissures, que la corrosion totale, il en résulte un accroissement de l'intensité de l'attaque dans quelques fissures seulement. Par ailleurs, lorsque la contrainte imposée est faible ($\pm$ 213,7 M.N./m^2) le potentiel de dissolution devient plus actif de 50 mV comparativement à la moyenne des potentiels de dissolution obtenus sous fortes contraintes. Une augmentation de la polarisation cathodique depuis -500 jusqu'à -800 mV/ECS, produit un accroissement de la résistance à la corrosion sous fatigue, et les temps de rupture tendent de plus en plus vers ceux correspondant à la courbe de fatigue obtenue dans l'air.

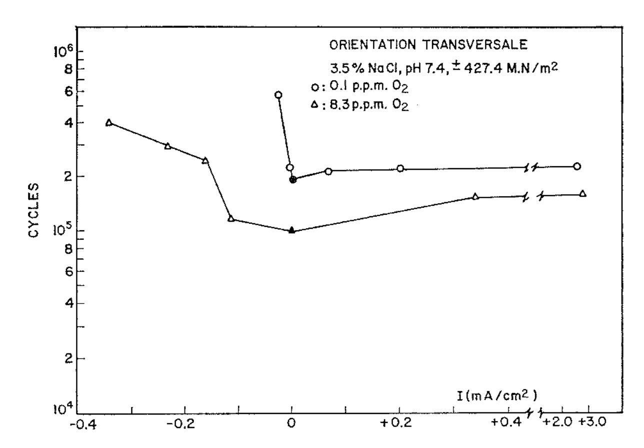


Fig. 4. — Résistance à la corrosion sous fatigue en fonction de la concentration d'oxygène dissous et de la densité de courant cathodique et anodique.

De plus, cet effet de protection cathodique dépend de l'intensité de la contrainte appliquée. Ces résultats indiquent que l'utilisation de la polarisation cathodique semble un moyen efficace de diminuer la vitesse de développement de zones plastiques, et de retarder ainsi l'initiation de fissures sur l'acier maraging (300).

Nos résultats permettent aussi de constater qu'une polarisation anodique a peu d'influence sur la résistance à la corrosion sous fatigue de l'acier maraging (300), en comparaison de la polarisation cathodique. Un examen micrographique de la surface des spécimens rompus au potentiel de dissolution a révélé la présence de nombreuses piqûres dues à l'action de piles locales sur la surface métallique; d'autre part, sous polarisation anodique à -100 mV/ECS, la densité du courant résultante suffit à supprimer presque totalement la corrosion par piqûres; la corrosion devient alors généralisée. De plus les courbes de polarisation anodique n'ont pas montré de comportement passif de l'alliage par suite de la présence des ions chlore. Des essais réalisés par Tobias et Nobe ([2]) sur l'acier maraging ainsi que par Pourbaix ([3]) sur le fer pur ont montré que la passivité est fortement affectée par l'augmentation de la concentration en ions de chlore de la solution.

Pendant la corrosion sous fatigue, la turbulence créée à la surface d'une électrode vibrante stimule la réaction cathodique en facilitant l'accès d'oxydant à la surface métallique ([4]). La figure 3 montre ainsi pour nos conditions expérimentales, que la résistance à la corrosion sous fatigue est plus grande lorsque les essais sont réalisés en solution désaérée par barbotage d'azote; et cela indépendamment d'une polarisation cathodique ou anodique. Toutefois, cette augmentation de la résistance à la corrosion sous fatigue

en milieu désaéré, est plus importante sous polarisation cathodique. En effet, nos résultats montrent (*fig.* 4) qu'en présence d'une très petite concentration d'oxygène dissous, une faible densité de courant cathodique (0,024 mA/cm^2) correspond à un accroissement considérable de la résistance à la corrosion sous fatigue.

En solution désaérée, la réaction cathodique consistant en un dégagement de l'hydrogène est plutôt lente en milieu aqueux neutre ou basique, et peut être accélérée par la présence d'oxygène dissous qui réagit avec les atomes d'hydrogène au voisinage de la surface métallique, et facilite par la suite la réaction de dissolution du métal.

(*) Séance du 29 septembre 1975.

(1) H. H. Uhlig, *Mechanism of Corrosion Fatigue* (*5th Int. Congress on Metallic Corrosion*, Tokyo, 1972, p. 1).

(2) R. F. Tobias et K. Nobe, *Corrosion* (NACE), 25, 1969, p. 173.

(3) M. Pourbaix, *Corrosion Science*, 14, 1974, p. 25.

(4) R. Wall, *Tribune du centre belge d'étude de l'eau*, 300, 1969, p. 512.

Département des Sciences appliquées,
Université du Québec à Chicoutimi,
930 Est, *rue Jacques-Cartier,*
Chitoutimi, Québec, Canada.

CHIMIE MINÉRALE. — *Synthèse et étude radiocristallographique des systèmes* MP-MoP *et* MP-WP (M = *élément* 3 *d*). Note (*) de MM. **Roland Guérin** et **Marcel Sergent**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les systèmes ternaires MP-MoP et MP-WP (M = élément 3 *d*) présentent essentiellement : des solutions solides orthorhombiques de type MnP dans les systèmes MP-WP (M = V, Cr, Mn, Fe), quatre composés isotypes de symétrie hexagonale : $Co_{0,5}Mo_{0,5}P$, $Co_{0,5}W_{0,5}P$, $Ni_{0,5}Mo_{0,5}P$, $Ni_{0,5}W_{0,5}P$, et un composé de symétrie monoclinique : NiW_2P_3, isotype de $NiMo_2As_3$.

Nous avons montré précédemment (1) l'existence de solutions solides orthorhombiques de type MnP dans les systèmes MAs-« MoAs » (M = élément 3 *d*) et présentons ici la synthèse et les résultats cristallographiques relatifs aux systèmes MP-MoP et MP-WP, pour lesquels seuls les systèmes TiP-MoP et TiP-WP, avaient déjà fait l'objet d'une étude (2).

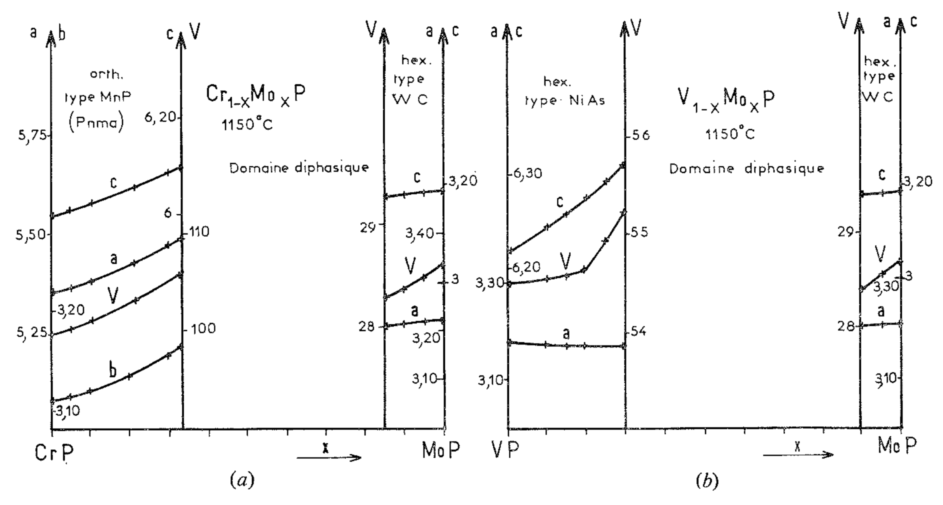


Fig. 1. — Variations des paramètres dans les systèmes : (*a*) $Cr_{1-x}Mo_xP$; (*b*) $V_{1-x}Mo_xP$.

Les binaires MP cristallisent soit dans le système hexagonal : TiP (3), VP (type NiAs) (4), soit dans le système orthorhombique : CrP, MnP, FeP et CoP (type MnP) [(5), (6)]; enfin NiP est également orthorhombique et présente une structure originale dérivée de NiAs (7).

Le phosphure WP cristallise dans le système orthorhombique, type MnP, groupe spatial P*nma*, avec les paramètres $a = 5{,}731$ Å, $b = 3{,}248$ Å, $c = 6{,}227$ Å, Z = 4. L'étude structurale sur monocristal (8) montre que le tungstène, en site octaédrique déformé, forme des chaînes W-W régulières en zigzag (W-W = 2,859 Å). Par contre, le phosphure MoP est de symétrie hexagonale, type WC, avec $a = 3{,}223$ Å, $c = 3{,}191$ Å, Z = 1; le molybdène est en site prismatique et les plus courtes distances Mo-Mo sont de 3,191 Å (9).

Les phases $M_{1-x}Mo_xP$ et $M_{1-x}W_xP$ sont préparées par synthèse directe à partir des éléments, à des températures comprises entre 750 et 1 200°C. L'étude radiocristallogra-

phique est réalisée à l'aide d'un diffractomètre X à compteur proportionnel; l'obtention par synthèse directe de monocristaux a permis la détermination du système cristallin, du groupe de Laüe, du groupe d'espace et des paramètres approximatifs; ces derniers sont affinés par la méthode des moindres carrés en utilisant le silicium comme étalon interne.

ÉTUDE DES SYSTÈMES MP-MoP. — Trois types de solutions solides M_{1-x} Mo_x P ont été mises en évidence :

– Orthorhombiques de type MnP : $0 \leqq x \leqq 0{,}33$ pour M = Mn, Cr (*fig.* 1 *a*) et $0 \leqq x < 0{,}1$ pour M = Fe;

– Hexagonales de type NiAs : $0 \leqq x \leqq 0{,}3$ pour M = V (*fig.* 1 *b*) et $0{,}5 \leqq x \leqq 0{,}7$ pour M = Ti.

– Hexagonales de type WC : $0{,}85 \leqq x \leqq 1$ pour M = Ti, V, Cr, Mn, Fe.

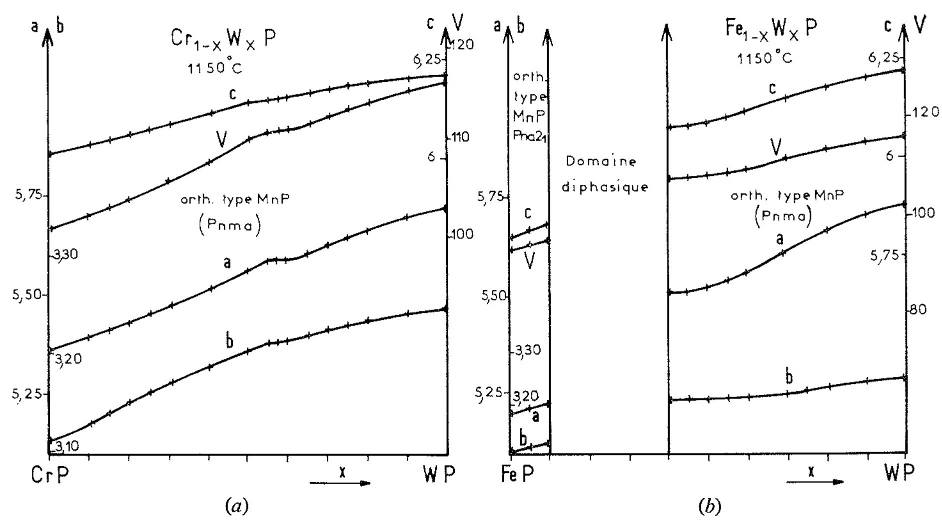


Fig. 2. — Variations des paramètres dans les systèmes : (*a*) $Cr_{1-x}W_xP$; (*b*) $Fe_{1-x}W_xP$.

En outre, deux composés : $Co_{0,5}Mo_{0,5}P$ et $Ni_{0,5}Mo_{0,5}P$ ont été isolés pour M = Co, Ni; ils cristallisent dans le système hexagonal, groupe de Laüe 6/*m m m*, groupes spatiaux possibles P $6_3/m\,m\,c$, P $\bar{6}$ 2 *c*, P 6_3 *m c* :

$Co_{0,5}Mo_{0,5}P$: $a = 3{,}295$ Å, $c = 11{,}25$ Å, $d_{calc} = 6{,}82$, $d_{obs} = 6{,}72$, Z = 4.

$Ni_{0,5}Mo_{0,5}P$: $a = 3{,}329$ Å, $c = 11{,}22$ Å, $d_{calc} = 6{,}69$, $d_{obs} = 6{,}59$, Z = 4.

L'étude complète sur monocristal de $Ni_{0,5}Mo_{0,5}P$ montrera ou non l'analogie structurale avec le binaire TiP. L'ensemble des résultats cristallographiques, dans les systèmes MP-MoP, est rassemblé sur la figure 3 *a*.

ÉTUDE DES SYSTÈMES MP-WP. — Ces systèmes présentent essentiellement des solutions solides étendues, de type MnP (*fig.* 3 *b*); elles sont :

– continues pour M = Mn, Cr (*fig.* 2 *a*),

– limitées avec $0{,}4 \leqq x \leqq 1$ pour M = V, Fe (*fig.* 2 *b*) et $0{,}85 \leqq x \leqq 1$ pour M = Ti, Co.

En outre, l'étude du système TiP-WP montre l'existence d'une solution solide de symé-

trie quadratique, type NbAs, pour $0{,}55 \leqq x \leqq 0{,}65$ ($Ti_{0,4}W_{0,6}P$: $a = 3{,}241$ Å, $c = 11{,}03$ Å, $d_{calc} = 9{,}20$, $d_{obs} = 8{,}94$, $Z = 4$), et d'une phase qui apparaît à 1 250°C pour une composition $Ti_{0,28}W_{0,72}P$; cette phase, annoncée par Nowotny (2), est de symétrie hexagonale, type WC : $a = 3{,}228$ Å, $c = 3{,}228$ Å, $Z = 1$.

Enfin, dans les systèmes CoP-WP et NiP-WP, ont été isolés :

— Deux composés $Co_{0,5}W_{0,5}P$ et $Ni_{0,5}W_{0,5}P$, isotypes de $Co_{0,5}Mo_{0,5}P$ et $Ni_{0,5}Mo_{0,5}P$, de paramètres :

$Co_{0,5}W_{0,5}P$: $a = 3{,}293$ Å, $c = 11{,}26$ Å, $d_{calc} = 9{,}57$, $d_{obs} = 9{,}44$, $Z = 4$.

$Ni_{0,5}W_{0,5}P$: $a = 3{,}330$ Å, $c = 11{,}25$ Å, $d_{calc} = 9{,}37$, $d_{obs} = 9{,}17$, $Z = 4$.

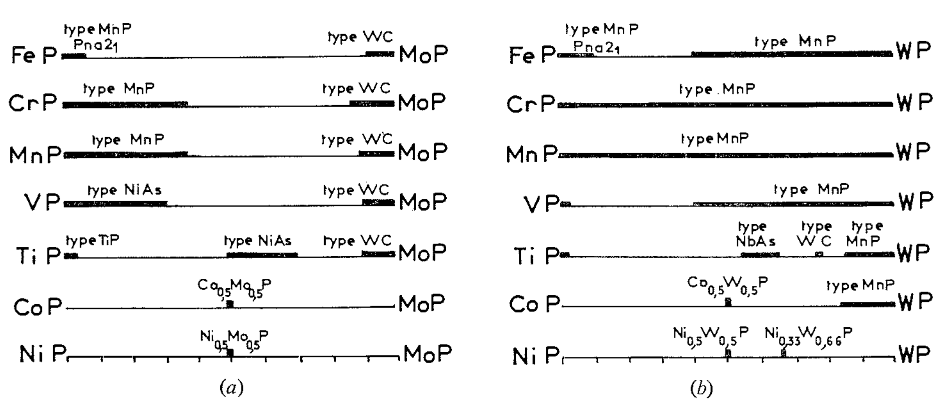


Fig. 3. — Résultats cristallographiques dans les systèmes : MP-MoP (*a*) et MP-WP (*b*).

— Une phase non stœchiométrique : $Ni_xW_2P_3$ ($0{,}7 \leqq x \leqq 1$) qui cristallise dans le système monoclinique, groupe spatial $C\,2/m$, avec : $a = 12{,}598\,(4)$ Å, $b = 3{,}240\,(1)$ Å, $c = 8{,}526\,(3)$ Å, $\beta = 106°01\,(2)$, $d_{calc} = 10{,}31$, $d_{obs} = 10{,}04$, $Z = 4$, pour la composition NiW_2P_3. Cette phase est isotype de $NiMo_2As_3$ dont la structure montre l'existence de chaînes à motif linéaire Mo-Ni-Mo et de chaînes régulières en zigzag Mo-Mo [(10), (11)].

Discussion. — Les phosphures MP de type MnP (B 31) (M = élément 3 *d*) ont été rangés selon Schubert (12) en deux classes, l'une appelée B 31 (*l*) pour laquelle le rapport $c/b > \sqrt{3}$, l'autre appelée B 31 (*k*) pour $c/b < \sqrt{3}$.

Parmi ces phosphures, seul CoP ($c/b = 1{,}703$) appartient à cette deuxième classe. WP ($c/b = 1{,}917$), par contre, est de type B 31 (*l*); on pouvait donc prévoir l'existence de solutions solides continues de type MnP dans les systèmes $M_{1-x}W_xP$ (M = Cr, Mn, Fe), ce qui se vérifie, sauf pour le système FeP-WP qui comporte un domaine diphasique entre deux solutions solides orthorhombiques (*fig.* 2 *b* et 3 *b*) : en effet, selon Selte et Kjeshus (6), FeP possède le groupe spatial $P\,n\,a\,2_1$, non centrosymétrique, et non $P\,n\,m\,a$ comme les autres phosphures. En outre, Boller et Parthé ont montré (13) que les structures type TiP, NiAs sont des variations structurales du type WC, avec les relations paramétriques approximatives : $a_{TiP} \simeq a_{NiAs} \simeq a_{WC}$ et $c_{TiP} \simeq 2c_{NiAs} \simeq 4c_{WC}$. L'existence d'une phase de type NiAs, dans le système TiP-MoP, était donc prévisible; cette phase, pour la composition $Ti_{0,5}Mo_{0,5}P$, est isoélectronique de VP (type NiAs). Par contre, il n'existe pas de

phase type NiAs dans le système TiP-WP, mais une phase quadratique de type NbAs : la structure type NbAs est une transposition de la structure type WC et possède uniquement des sites prismatiques, comme WC ([13]).

Enfin, bien que les systèmes MP-MoP et MP-WP (M = Co, Ni) présentent quatre composés isotypes de symétrie hexagonale, la phase NiW_2P_3 y apparaît comme une phase originale. L'existence du seul composé $NiMo_2As_3$ isotype de NiW_2P_3 dans le système NiAs-« MoAs » d'une part, de solutions solides étendues de type MnP dans les autres systèmes MAs-« MoAs » d'autre part, confirme la grande analogie structurale entre « MoAs » et WP : dans ces deux binaires de type MnP, prédomine une chaîne métal-métal régulière en zigzag au détriment de la chaîne métal-métal presque linéaire caractéristique des arséniures et phosphures des éléments 3 *d*, de type MnP ([8]).

(*) Séance du 13 octobre 1975.

(1) R. Guérin, M. Sergent et J. Prigent, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1278.
(2) H. Boller et H. Nowotny, *Mh. Chem.*, 96, 1965, p. 852.
(3) P. O. Snell, *Acta Chem. Scand.*, 21, 1967, p. 1773.
(4) K. Selte, A. Kjekshus et A. F. Andresen, *Acta Chem. Scand.*, 26, 1972, p. 4057.
(5) S. Rundquist et P. C. Nawapong, *Acta Chem. Scand.*, 19, 1965, p. 1006.
(6) K. Selte et A. Kjekshus, *Acta Chem. Scand.*, 26, 1972, p. 1276.
(7) E. Larsson, *Arkiv för Kemi*, 23, 1964, p. 335.
(8) R. Guérin, M. Sergent et J. Prigent, *Mat. Res. Bull.*, 10, 9, 1975.
(9) S. Rundquist et R. Lundström, *Acta Chem. Scand.*, 17, 1963, p. 37.
(10) R. Guérin, M. Potel et M. Sergent, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 517.
(11) R. Guérin, M. Potel et M. Sergent, *Rev. Chim. min.*, 12, 1975, p. 335.
(12) K. Schubert, *Z. Naturforsch.*, 12, 1957, p. 310.
(13) H. Boller et E. Parthé, *Acta Cryst.*, 16, 1963, p. 1095.

Laboratoire de Chimie minérale B,
Équipe de Recherche associée au C.N.R.S.,
Université de Rennes,
avenue du Général-Leclerc,
35031 *Rennes Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'existence de trois formes allotropiques pour* $N_2H_6SO_4$. *Comparaison avec* $N_2H_6BeF_4$. Note (*) de MM. **Serge Vilminot** et **Louis Cot**, présentée par M. Georges Champetier.

$N_2H_6SO_4$ présente trois variétés allotropiques, dont la forme basse température est isotype du fluoroberyllate correspondant, $N_2H_6BeF_4$.

En 1906, Groth [1] prépare le sulfate d'hydrazonium, $N_2H_6SO_4$, et indique que ce composé présente deux variétés allotropiques. Nitta et coll. (2) précise plus tard que les deux formes cristallines se différencient par l'aspect des monocristaux obtenus en solution aqueuse, mais ils n'étudient que la forme orthorhombique, dont ils présentent la structure. Cette étude a été reprise et complétée par diffraction neutronique en 1970 par Jönsson et Hamilton [3].

Le fluoroberyllate d'hydrazonium, $N_2H_6BeF_4$, n'est pas isotype du sulfate correspondant [4] et il cristallise dans le système monoclinique P $2_1/c$.

Les études structurales montrent que $N_2H_6SO_4$ [3] et $N_2H_6BeF_4$ [5] sont formés d'ions isolés $N_2H_6^{2+}$ et BX_4^{2-}, reliés entre eux par un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène, mais il n'existe aucune ressemblance entre les deux arrangements structuraux.

Nous avons entrepris une étude des transitions de phase, susceptibles d'exister dans les deux composés d'hydrazonium, par analyse thermique différentielle et diffraction des rayons X.

I. Résultats de l'étude par analyse thermique différentielle. — A. *Étude du sulfate* $N_2H_6SO_4$. — 1° *Échantillon microcristallin.* — Les courbes d'analyse thermique à l'échauffement et au refroidissement présentent deux accidents endothermiques :

- un pic à 214°C, réversible, qui correspond à une transition de phase,
- un pic à 254°C, qui correspond à la fusion du composé.

Par ailleurs, pour des températures inférieures à la température ambiante, on note une légère dérive vers -30°C, qui n'apparaît sur les courbes qu'au refroidissement.

Échantillon monocristallin. — Les études réalisées sur un monocristal de taille convenable confirment l'existence d'une variété allotropique haute température que nous noterons γ et stable entre 214 et 254°C. Vers -30°C, on observe un accident qui n'a lieu qu'au refroidissement et s'accompagne de la destruction du monocristal. Il semble donc que nous soyons en présence d'une deuxième transformation allotropique.

B. *Étude du fluoroberyllate*, $N_2H_6BeF_4$. — Quelle que soit la nature de l'échantillon, poudre ou monocristal, on n'observe aucun accident entre -180 et 110°C, température de fusion du composé.

En résumé, par analyse thermique différentielle, nous avons obtenu les résultats suivants :

- $N_2H_6SO_4$ présente trois variétés allotropiques.

$$N_2H_6SO_4\,\alpha \xleftarrow[\text{refroidissement}]{-30^\circ C} N_2H_6SO_4\,\beta \overset{214^\circ C}{\rightleftarrows} N_2H_6SO_4\,\gamma \quad \text{(fusion à 254°C)}$$

- $N_2H_6BeF_4$ ne présente qu'une variété allotropique.

Il nous est alors apparu intéressant de compléter cette étude par diffraction des rayons X.

II. CARACTÉRISTIQUES CRISTALLOGRAPHIQUES DES DIVERSES PHASES DE $N_2H_6SO_4$. — A. *Étude de la transformation* $\beta \rightleftarrows \gamma$. — La transformation $\beta \rightleftarrows \gamma$ est réversible et nous avons pu enregistrer le diagramme de diffraction des rayons X de la variété γ (tableau I) mais, par manque de monocristaux, nous n'avons pu en déterminer le système cristallin et le groupe d'espace.

TABLEAU I

Diffractogramme de $N_2H_6SO_4\ \gamma$

d_{obs}	I_r	d_{obs}	I_r	d_{obs}	I_r
4,267.....	10	3,321.....	10	2,768.....	5
3,711.....	100	3,264.....	15	2,620.....	5
3,675.....	25	3,035.....	<5	2,513.....	5
3,490.....	5	2,963.....	<5		

B. *Étude de la transformation* $\beta \rightarrow \alpha$. — L'examen d'un monocristal porté à basse température à une vitesse de refroidissement de l'ordre de 3 à 4°C/mn montre que celui-ci s'est transformé en une poudre blanche au sein de laquelle subsistent des éclats monocristallins. Il semble donc que la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ ne soit pas complète. Le diffractogramme du mélange « poudre+éclats » révèle la présence des raies caractéristiques de la forme β, accompagnées d'un ensemble de raies nouvelles. Les relations d'isotypie, décelables par diffraction des rayons X entre $N_2H_6BeF_4$ et $N_2H_6SO_4\ \alpha$ nous permettent de préciser les caractéristiques cristallographiques de $N_2H_6SO_4\ \alpha$, directement à partir du diagramme de poudre (tableau II). L'accident thermique vers − 30°C correspond donc à la transformation :

TABLEAU II

Caractéristiques cristallographiques de $N_2H_6AB_4$

	$N_2H_6SO_4$	$N_2H_6SO_4$	$N_2H_6BeF_4$
Système cristallin..........	Orthorhombique	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace..........	$P\ 2_1\ 2_1\ 2_1$	$P\ 2_1/C$	$P\ 2_1/C$
a..........	8,251 Å	5,588 Å	5,580 Å
b..........	9,159 Å	7,374 Å	7,337 Å
c..........	5,532 Å	10,300 Å	9,928 Å
β..........	–	98,14 °	98,22 °
V*x*..........	418,1 Å³	419,2 Å³	402,3 Å³
z..........	4	4	4
dx..........	2,07 g/cm³	2,06 g/cm³	1,97 g/cm³

$N_2H_6SO_4\ \beta$ (orthorhombique $P\ 2_1\ 2_1\ 2_1$) $\rightarrow$ $N_2H_6SO_4\ \alpha$ (monoclinique $P\ 2_1/c$). Il est nécessaire de chauffer plusieurs jours à 80°C le mélange $\beta+\alpha$ pour obtenir une transformation totale $\alpha \rightarrow \beta$.

La comparaison des structures de $N_2H_6BeF_4$, isotype de $N_2H_6SO_4\ \alpha$ et de $N_2H_6SO_4\ \beta$ montre clairement que le passage $N_2H_6SO_4\ \beta \rightarrow N_2H_6SO_4\ \alpha$ doit s'accompagner d'un éclatement du cristal. En effet, les deux édifices sont totalement différents et, lors de la transformation, les motifs SO_4^{2-} et $N_2H_6{}^{2+}$ subissent une réorganisation totale.

Des deux variétés monocliniques isostructurales, $N_2H_6BeF_4$ et $N_2H_6SO_4$ α c'est la première qui a le plus petit volume, bien que le tétraèdre BeF_4 soit plus volumineux que SO_4. Cette contraction de maille s'explique par le fait que les liaisons de type N–H–F sont plus courtes que celles de type N–H–O.

En conclusion, Pepinsky ([6]) avait signalé une anomalie diélectrique vers –50°C pour $N_2H_6SO_4$, sans apporter plus de précision. Par analyse thermique différentielle et diffraction des rayons X, nous avons pu expliquer cette anomalie : il s'agit du passage de la forme $N_2H_6SO_4$ β orthorhombique en $N_2H_6SO_4$ α monoclinique, isotype de $N_2H_6BeF_4$. La transformation n'est pas réversible dans les conditions normales d'observation et est caractéristique d'un système hors d'équilibre. A haute température, $N_2H_6SO_4$ β se transforme vers 214°C en une forme γ. $N_2H_6BeF_4$ présente une seule variété cristalline entre –180 et 110°C.

(*) Séance du 6 octobre 1975.

([1]) P. Groth, *Chemische Krystallographie*, Leipzig, Engelmann, 1906-1919.
([2]) I. Nitta, K. Sakurai et Y. Tomiie, *Acta Cryst.*, 4, 1951, p. 289.
([3]) P.-G. Jönsson et W. C. Hamilton, *Acta Cryst.*, B 26, 1970, p. 536.
([4]) J. C. Tedenac, S. Vilminot, L. Cot, A. Norbert et M. Maurin, *Mat. Res. Bull.*, 6, 1971, p. 183.
([5]) M. R. Anderson, S. Vilminot et I. D. Brown, *Acta Cryst.*, B 29, 1973, p. 2961.
([6]) R. Pepinsky, K. Vedam, Y. Okaya et S. Hoshino, *Phys. Rev.*, 111, (6), 1958, p. 1467.

Laboratoire de Chimie minérale C,
E.R.A. 314,
Chimie des Matériaux,
Université des Sciences et Techniques
du Languedoc,
place Eugène-Bataillon,
34060 *Montpellier Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de triméthyl-*1.3.5 *dioxo-*4.6 *perhydrotriazines-*1.3.5 *substituées en* 2. Note (*) de MM. **André Étienne, Georges Lonchambon** et **Pierre Giraudeau**, présentée par M. Henri Normant.

Le triméthyl-1.3.5 biuret réagit avec les chlorures d'acides aliphatiques et aromatiques pour donner, par cyclisation, des chlorures d'alkyl- ou d'aryl-2 triméthyl-1.3.5 dioxo-4.6 tétrahydro-1 (ou 3).4.5.6 triazinium-1.3.5, lesquels sont hydrolysables en hydroxy-2 alkyl- ou aryl-2 triméthyl-1.3.5 dioxo-4.6 perhydrotriazines-1.3.5.

Un certain nombre de ces produits ont déjà été obtenus par réaction des halogénures d'alkyl ou d'arylmagnésium sur l'isocyanurate de triméthyle.

Connaissant l'importance des biurets et de leurs dérivés comme produits phytosanitaires, nous avons repris l'acétylation du triméthyl-1.3.5 biuret (TMB), **1**, déjà entreprise au laboratoire ([1]). L'emploi du cétène n'ayant pas donné les résultats attendus, nous avons envisagé l'utilisation d'agents d'acétylation tels que le chlorure d'acétyle et l'anhydride acétique.

Signalons tout d'abord que l'acétyl-1 triméthyl-1.3.5 biuret avait été préparé, en 1923 ([2]), par action du chlorure d'acétyle sur le TMB **1**, mais le manque de renseignements publiés ne nous a pas permis de reproduire la réaction indiquée.

Avant de décrire nos expériences, rappelons que le TMB **1**, s'obtient facilement; soit par action de la méthylamine sur la diméthyl-3.5 trioxo-2.4.6 perhydro-oxadiazine-1.3.5 [([3]), ([4])], soit par hydrolyse et décarboxylation de la triméthyl-1.3.5 trioxo-2.4.6 perhydrotriazine-1.3.5 à l'ébullition d'une solution de soude normale ([5]).

Le TMB réagit avec un léger excès de chlorure d'acétyle, à la température ambiante (24 h), ou à 100° (1 h), en tube scellé pour donner le chlorure de tétraméthyl-1.2.3.5 dioxo-4.6 tétrahydro-1 (ou 3).4.5.6 triazinium-1.3.5, **2** *a* (90 %) résultant d'une déshydratation cyclisante de l'acétyl biuret intermédiaire. Le composé **2** *a*, peu stable, se déchlorhydrate puis s'hydrate, en milieu solvant humide, en présence de carbonate de sodium, pour donner l'hydroxy-2 tétraméthyl-1.2.3.5 dioxo-4.6 perhydrotriazine-1.3.5, **4** *a*.

Une constatation, à première vue inattendue, est que cette triazine, **4** *a*, est le produit de la réaction des organométalliques méthylés (magnésiens et lithien) sur l'isocyanurate de triméthyle, que nous avons déjà trouvée au laboratoire ([5]).

Les réactions connues qui présentent quelque analogie avec celles qui sont indiquées ci-dessus concernent l'action des chlorures d'acétyle ([6]) et de benzoyle [([6]), ([7])] sur le biuret simple et elles conduisent, respectivement, aux méthyl et phényl-6 dioxo-2.4 tétrahydro-2.3.4.5 triazines-1.3.5 avec formation intermédiaire d'acétyl et de benzoylbiurets isolables. Avec le chlorure d'acétyle, la réaction s'effectue à 135-140° (5 à 6 h), en tube scellé. En revanche, le benzoyl biuret ne se forme que dans la pyridine, à 80°, et subit une déshydratation cyclisante avec la potasse (0,5 N). Les acyl biurets intermédiaires, ainsi que les triazines précitées, sont difficilement purifiables.

Nous avons étudié cette transformation, inconnue pour les biurets trisubstitués-1.3.5, qui nous a permis d'accéder à une grande variété de triméthyl-1.3.5 dioxo-4.6 perhydrotriazines-1.3.5, **4** et **6**, substituées en 2 par un hydroxyle et respectivement un groupement alkyle, aryle ou hétérocyclique. Ce procédé, qui fournit les mêmes produits

que l'action des organométalliques sur l'isocyanurate de triméthyle ([5]), est susceptible d'avoir des applications industrielles par sa simplicité de mise en œuvre et par la grande variété de substituants introduits sur le cycle triazinique.

Le TMB, **1**, réagit avec un léger excès (10 %) de chlorure d'acide carboxylique, soit à la température ambiante (24 h), soit à 100° (1 à 3 h), en tube scellé, pour donner les chlorures de triazinium **2** et **5**, composés peu stables qui n'ont pu être isolés. Hydrolysés en milieu aqueux acide, neutre ou basique, ceux-ci donnent les alcools **4** et **6** qui précipitent sauf **4** *a*, **4** *b*, **4** *c* et **4** *d*. Aussi est-il plus commode de traiter les chlorures **2** *a*, **2** *b*, **2** *c* et **2** *d* par Na_2CO_3 en milieu chloroformique humide pour obtenir ces alcools, ou, par addition d'acide perchlorique, d'isoler les perchlorates **3** *a*, **3** *b*, **3** *c* et **3** *d* stables (transsalification des chlorures en perchlorates), insolubles dans l'eau. Cette dernière méthode permet d'isoler des sels **3** d'une grande pureté.

Ainsi les chlorures de propionyle, de butyryle et d'isobutyryle réagissent sur le TMB, **1**, à 100° (1 h), pour donner respectivement les chlorures de triméthyl-1.3.5 dioxo-4.6 tétrahydro-1 (ou 3).4.5.6 triazinium-1.3.5 : éthyl-2, **2** *b*, propyl-2, **2** *c*, et isopropyl-2, **2** *d*. Ces produits, de même que le chlorure méthylé-2, **2** *a*, fournissent avec $HClO_4$, les perchlorates **3** *a*, **3** *b*, **3** *c* et **3** *d*. En milieu $HCCl_3$ humide et en présence de Na_2CO_3, les sels **2** et **3** libèrent les hydroxy-2 triméthyl-1.3.5 dioxo-4.6 perhydrotriazines-1.3.5 : méthyl-2, **4** *a* ([5]), éthyl-2, **4** *b* ([5]), *n*-propyl-2, **4** *c* et isopropyl-2, **4** *d*.

Les chlorures de chloro et de dichloroacétyle réagissent avec le TMB, **1**, à la température ambiante (24 h) pour donner les chlorures **2** *e* et **2** *f*, instables à la chaleur. Ces derniers sont hydrolysés et ils précipitent, en milieu aqueux neutre, pour donner les hydroxy-2 chlorométhyl et dichlorométhyl-2 triméthyl-1.3.5 dioxo-4.6 perhydrotriazines-1.3.5, **4** *e* et **4** *f*. On peut noter qu'il est impossible d'obtenir ces composés par action des organo-

métalliques sur l'isocyanurate de triméthyle. Avec le chlorure de trichloroacétyle, nous n'avons pu isoler que des produits de décomposition et notamment le N-méthyl trichloroacétamide, $CCl_3CONHCH_3$.

Avec les chlorures de cinnamoyle, de phénylacétyle et de dichloro-2.4 phénoxy-acétyle, la transformation s'effectue à 100° (1 à 2 h) et les alcools **4** *g*, **4** *h* et **4** *i* précipitent d'une solution aqueuse de leurs chlorures **2** *g*, **2** *h* et **2** *i*. Cependant, pour le dérivé styrylé-2, **4** *g*, il est préférable de passer par l'intermédiaire de son perchlorate **3** *g* pour éliminer les produits de polymérisation. Le chlorure d'acryloyle réagit également, mais à la température ambiante, on constate une polymérisation rapide.

La formation de triazines à partir du TMB, **1**, a lieu aussi, plus lentement (2 à 3 h à 100°), avec les chlorures d'acides aromatiques. Les alcools **6** sont libérés et précipitent d'une solution aqueuse de leurs chlorures **5**. A partir des chlorures de benzoyle, de *p*-toluoyle, de méthoxy-4, chloro-4, dichloro-2.4, nitro-4, dinitro-3.5 benzoyle, on obtient respectivement : les hydroxy-2 phényl-2, **6** *a*, *p*-tolyl-2, **6** *b*, (méthoxy-4 phényl-)2, **6** *c*, (chloro-4 phényl)-2, **6** *d*, (dichloro-2.4 phényl)-2, **6** *e*, (nitro-4 phényl)-2, **6** *f*, (dinitro-3.5 phényl)-2, **6** *g*, triméthyl-1.3.5 dioxo-4.6 perhydrotriazines-1.3.5.

Enfin, les chlorures de nicotinoyle et d'isonicotinoyle réagissent avec le TMB, **1** (30 mn à 100°), et les alcools **6** *h* et **6** *i* précipitent d'une solution aqueuse alcaline de leurs chlorures **5** *h* et **5** *i*.

Les acides acétique et benzoïque ainsi que leurs anhydrides, seuls ou en présence d'acide sulfurique concentré, sont sans action sur le TMB, **1**. Cependant, avec le chlorure de thionyle ou l'oxychlorure de phosphore (ce qui revient à former les chlorures d'acides *in situ*), on constate la formation des chlorures **2** *a* et **5** *a* (1 h à 100°). En revanche, l'anhydride phosphorique (30 mn à 100°) et l'acide polyphosphorique à 85 % (2 h à 100°) ne produisent la cyclisation qu'avec l'acide acétique pour aboutir à l'alcool **4** *a* alors qu'avec l'acide benzoïque, le TMB, **1**, reste inaltéré.

Le chlorure d'oxalyle et le TMB, **1**, réagissent très vivement à la température ambiante dans le benzène. Cependant, dans ce cas, une transformation inattendue se produit avec formation d'isocyanurate de triméthyle et de diméthyl-1.3 trioxo-2.4.5 perhydroimidazole, **7** ([3]). En effet, on peut considérer le TMB comme une urée trisubstituée et il réagit comme ces dernières ([8]) avec le chlorure d'oxalyle pour donner l'imidazole **7** et de l'isocyanate de méthyle qui se trimérise dans le milieu.

L'action des chlorures d'acides sur des biurets différemment substitués fait l'objet d'études dont les résultats seront décrits ultérieurement.

PRODUITS. — *Perchlorates de triméthyl*-1.3.5 *dioxo*-4.6 *tétrahydro*-1 (*ou* 3).4.5.6 *triazinium*-1.3.5 *substitués en* -2. — Méthyl-2, $C_7H_{12}N_3O_2$, ClO_4, F_{inst} 270° (lavé Et_2O), **3** *a*. Éthyl-2, $C_8H_{14}N_3O_2$, ClO_4, F_{inst} 266° (lavé Et_2O), **3** *b*. *n*- et *i*-propyl-2, $C_9H_{16}N_3O_2$, ClO_4, F_{inst} 264° et 260° (lavés Et_2O), **3** *c* et **3** *d*. Styryl-2, $C_{14}H_{16}N_3O_2$, ClO_4, F_{inst} 228° (lavé Et_2O), 3 *g*.

Hydroxy-2 *triméthyl*-1.3.5 *dioxo*-4.6 *perhydrotriazines*-1.3.5 *substituées en* -2. — Méthyl-2, $C_7H_{13}N_3O_3$, F_{inst} 80° (ligroïne) ([5]), **4** *a*. Éthyl-2, $C_8H_{15}N_3O_3$, F_{inst} 120° (ligroïne) ([5]), **4** *b*. *n*- et *i*-propyl-2, $C_9H_{17}N_3O_3$, F_{inst} 142° et 129° (C_6H_{12}-AcOEt 9-1), **4** *c* et **4** *d*. Chlorométhyl-2, $C_7H_{12}N_3O_3Cl$, F_{inst} 148° (H_2O), **4** *e*. Dichlorométhyl-2, $C_7H_{11}N_3O_3Cl_2$, F_{inst} 216° (H_2O), **4** *f*. Styryl-2, $C_{14}H_{17}N_3O_3$, F_{inst} 178° (C_6H_{12}-AcOEt 2-1), **4** *g*. Benzyl-2, $C_{13}H_{17}N_3O_3$, F_{inst} 191° (H_2O) ([5]), **4** *h*. (Dichloro-2.4 phénoxyméthyl)-2,

$C_{13}H_{15}N_3O_4Cl_2$, F_{inst} 180° (AcOEt), **4** *i*. Phényl-2, $C_{12}H_{15}N_3O_3$, F_{inst} 162° (H_2O) [5], **6** *a*. Tolyl-2, $C_{13}H_{17}N_3O_3$, F_{inst} 192° (C_6H_{12}), **6** *b*. (Méthoxy-4 phényl)-2, $C_{13}H_{17}N_3O_4$, F_{inst} 158° (C_6H_{12}), **6** *c*. (Chloro-4 phényl)-2, $C_{12}H_{14}N_3O_3Cl$, F_{inst} 218° ($C_6H_5CH_3$), **6** *d*, Dichloro-2.4 phényl)-2, $C_{12}H_{13}N_3O_3Cl_2$), F_{inst} 208° ($C_6H_5CH_3$), **6** *e*. (Nitro-4 phényl)-2, $C_{12}H_{14}N_4O_5$, F_{inst} 208° ($C_6H_5CH_3$), **6** *f*. (Dinitro-3.5 phényl)-2, $C_{12}H_{13}N_5O_7$, F_{inst} 240° (AcOEt), **6** *g*. (Pyridyl-4)-2, $C_{11}H_{14}N_4O_3$, F_{inst} 226° (AcOEt), **6** *h*. (Pyridyl-3)-2, $C_{11}H_{14}N_4O_3$, F_{inst} 164° (AcOEt), **6** *i*.

Diméthyl-1.3 *trioxo*-2.4.5 *perhydro-imidazole*. — $C_5H_6N_2O_3$, F_{inst} 150° (*i*-PrOH) 155° (EtOH) [3], **7**.

(*) Séance du 29 septembre 1975.

(1) A. Étienne et B. Bonte, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1975, p. 1419.
(2) H. Biltz et A. Jeltsch, *Chem. Ber.*, 56, 1923, p. 1914.
(3) K. H. Slotta et R. Tschesche, *Chem. Ber.*, 60, 1927, p. 295, 1011 et 1021.
(4) A. Étienne et B. Bonte, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 1497.
(5) A. Étienne, G. Lonchambon, P. Giraudeau et G. Durand, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 795.
(6) A. Ostrogovitch, *Gazz. Chim. Ital.*, 44, II, 1914, p. 562.
(7) E. Bloch et H. Sobotka, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 1656.
(8) P. J. Stoffel, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 2794.

Laboratoire de Chimie industrielle
du Conservatoire national des Arts et Métiers,
292, *rue Saint-Martin,*
75141 *Paris Cedex* 03.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle synthèse des* N-*arylhydroxylamines par l'intermédiaire d'une* N-*substitution de l'hydroxycarbamate de tert-butyle.* Note (*) de MM. **Christian Derappe** et **Richard Rips**, présentée par M. Henri Normant.

Les bromures de diaryliodonium se condensent avec l'hydroxycarbamate de tert-butyle pour donner les dérivés N-arylés correspondants au lieu des composés O-substitués attendus. Ces N-aryl N-hydroxy carbamates conduisent par traitement à l'acide trifluoroacétique aux N-arylhydroxylamines.

Nous avons précédemment décrit ([1]) des associations tert-butyl-phénols-pipérazine qui possèdent une activité anthelminthique très supérieure à celle des sels de pipérazine habituellement utilisés. Il a ensuite été établi ([2]) que ces associations sont des chélates et que ces derniers peuvent être formés à partir de divers phénols en conservant une activité importante. Le pouvoir anthelminthique n'est, pour certains, pas limité aux oxyures, il s'étend aux ankylostomes ([3]). Ces résultats conduisaient à s'interroger sur l'importance pharmaco-chimique de la liaison phénol-pipérazine et par suite à tenter de lier l'un à l'autre par une liaison covalente comme dans I.

De tels composés sont inconnus, il était peut-être possible de les former à partir de phénoxyamines II, mais bien que plusieurs méthodes [([4]), ([5])] aient été proposées pour la synthèse de ces dernières, elles restent d'un accès difficile : les meilleurs rendements ne dépassent guère 17 %.

O—N NH R I R= Alkyl NH_2 O R II

Dans le cas particulier des dérivés nitrés, Sheradsky ([6]) a décrit une méthode en deux étapes conduisant aux phénoxyamines dans de bonnes conditions :

Cl NO_2 $\xrightarrow[OH^{\ominus}]{HO-NH-CO_2tBu}$ O—NH—CO_2tBu NO_2 $\xrightarrow{CF_3CO_2H}$ O—NH_2 NO_2

Cette méthode n'est applicable que si le carbone portant l'halogène est convenablement activé; nous avons vérifié que l'arylation de l'hydroxycarbamate de tert-butyle ne peut être directement réalisée par le chlorobenzène, même en présence de catalyseur ([7]).

Parmi les autres agents d'arylation possibles, nous avons retenu les sels de diaryliodonium déjà utilisés dans la préparation des O-phénylhydroxamates ([5]) et des O-phényloximes ([8]). Ces sels, obtenus conformément aux données de la littérature ([9]), se condensent aisément avec l'hydroxycarbamate de tert-butyle. Par contre, le traitement à l'acide trifluoroacétique ne conduit pas à la phénoxyamine attendue ([4]), mais à un produit présentant les caractéristiques physiques de la N-phénylhydroxylamine ([10]). Ceci suppose que l'arylation de l'hydroxycarbamate de tert-butyle se fait sur l'azote et non sur l'oxygène. Pour le

montrer, nous avons réalisé les synthèses suivantes : d'une part, la méthylation du N-(tert-butyl-4 phényl) N-hydroxycarbamate de tert-butyle obtenu, ce qui permet une identification plus aisée des signaux RMN des O et N-méthyles et, d'autre part, les synthèses univoques de N-méthyl N-(tert-butyl-4 phénoxy) carbamate de tert-butyle (III) et du N-(tert-butyl-4 phényl) N-méthoxycarbamate tert-butyle (IV).

III IV

La comparaison des spectres RMN et infrarouge de ces différents composés permet de conclure que la substitution de l'hydroxycarbamate de tert-butyle par les sels de diaryliodonium conduit de façon sélective au dérivé N-arylé (V).

V : R = Alkyl

Cet exemple de N-substitution est à noter, car de façon générale l'hydroxycarbamate de tert-butyle ne donne que des O-substitutions [([11]), ([12])]. Cette différence d'orientation observée entre nos résultats et ceux de Sheradsky ([6]) aurait pu être attribuée à la présence de groupe nitro sur le cycle, mais ceci est à écarter car le bromure de 3.3-dinitrophényliodonium conduit également au dérivé N-substitué. Notre méthode ne conduit donc pas aux phénoxyamines attendues mais, par contre, la facilité de coupure à l'acide trifluoroacétique permet une nouvelle synthèse des N-arylhydroxylamines avec des rendements plus intéressants que ceux des méthodes classiques tels qu'ils ont été récemment vérifiés ([13]).

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — La structure a été déterminée par RMN (« Jéol » C 60 HL) dans le CCl_4 avec le TMS comme référence interne et par infrarouge (« Perkin Elmer » 457) en pastilles de K Br ou en film. La pureté a été vérifiée par CPG (« Varian » 1200 colonne SE 30) et par CCM (plaques « Merck » au gel de silice fluorescent).

N-*phénylhydroxycarbamate de tert-butyle* (A). — 250 mmoles de bromure de diphényliodonium sont ajoutées à 220 mmoles de soude en solution dans 150 ml de méthanol. On agite trois heures puis abandonne à l'obscurité quinze heures. Le solvant est évaporé sous vide et le résidu repris par du benzène qui laisse le bromure de sodium insoluble. Après filtration de ce dernier, le filtrat est chromatographié sur gel de silice (150 g). L'élution est faite par du cyclohexane additionné de 5 % d'acétate d'éthyle. Le carbamate cherché est obtenu avec 56 % de rendement après recristallisation du pentane, F 92°C.

RMN ($\delta . 10^6$) : tert-butyle, 1,7 s; phényle, 7,3 s.

CCM : Rf = 0,25 (cyclohexane 80, acétate d'éthyle 20).

Selon la technique ci-dessus on obtient aussi le :

N-(*tert-butyl-4 phényl) hydroxycarbamate de tert-butyle* (B) : Avec un rendement de 90 %, aiguilles incolores, F 154°C (hexane).

RMN (δ.10^6) : tert-butyle du cycle, 1,30 s; tert-butyle ester, 1,47 s; cycle, 7,30 m.

CCM : R*f* = 0,22 (cyclohexane 80, acétate d'éthyle 20), et le

N-(*nitro-3 phényl) hydroxycarbamate de tert-butyle :* avec un rendement de 23 %, cristaux jaunes, F 156°C (benzène 50, cyclohexane 50).

RMN (δ.10^6) : tert-butyle, 1,40 s; cycle, 7,5 à 8,5 m.

CCM : R*f* = 0,70 (benzène 80, éthanol 20).

Méthylation de B. — A 10 mmoles de N-hydroxy N-(tert-butyl-4 phényl) carbamate de tert-butyle en solution dans 180 ml d'éther anhydre est ajoutée lentement une quantité équivalente d'hydrure de sodium. Lorsque le dégagement gazeux a cessé, on ajoute 15 mmoles d'iodure de méthyle et agite pendant quinze heures. Après filtration du précipité d'iodure de sodium et évaporation du solvant, on chromatographie sur colonne de gel de silice (20 g) en éluant par 1,5 l d'hexane suivi de 200 ml additionnés de 5 % d'acétate d'éthyle. Cette dernière fraction contient le produit cherché : cristaux jaune pâle, F 80° C, rendement : 37 %.

RMN (δ.10^6): tert-butyle du cycle, 1,30 s; tert-butyle ester, 1,50 s; O-méthyle, 3,67 s; cycle, 7,30 m.

Arylation du méthoxycarbamate de tert-butyle. — A un mélange de 100 mmoles d'hydroxy carbamate de tert-butyle et de 100 mmoles de potasse dans 250 ml d'éthanol sont ajoutées lentement 150 mmoles d'iodure de méthyle. Après trois heures de contact le solvant est évaporé et le résidu repris par 100 ml d'eau et deux fois 50 ml d'éther. Après une nouvelle évaporation, on détermine par RMN un mélange de 75 % de O-méthylé (3,65.10^{-6}) et 25 % de N-méthylé (3,00.10^{-6}) que l'on sépare par chromatographie sur colonne d'alumine neutre (60 g pour 3 g à séparer) en éluant au benzène.

La troisième fraction de 100 ml contient le N-méthoxycarbamate pur dont les caractéristiques correspondent à celles du produit isolé par Puttner et Hafner ([14]). Ce composé est ensuite arylé comme pour A avec un rendement de 30 %.

Arylation du N-*méthyl* N-*hydroxycarbamate de tert-butyle.* — Le produit de départ est obtenu à partir du chlorhydrate de N-méthyl-hydroxylamine; il correspond à la description de la littérature ([6]).

Traité comme pour A, il conduit avec un rendement de 10 % à des microcristaux incolores, F 130°C (hexane).

RMN (δ.10^6) : tert-butyle du cycle, 1,30 s; tert-butyle ester, 1,50 s; N-méthyle, 3,20 s; cycle, 6,90 m.

CCM : R*f* = 0,55 (benzène 80, éthanol 20).

N-*phénylhydroxylamine.* — 10 mmoles de N-phénylhydroxycarbamate de tert-butyle sont mélangées à 10 ml d'acide trifluoroacétique préalablement refroidi à 0°C. On maintient ce mélange quelques minutes à 0°C. Il est alors versé dans 50 ml d'eau, neutralisé par du bicarbonate de sodium et extrait à l'éther. Cette phase organique est séchée sur sulfate de sodium et évaporée. On obtient ainsi, avec un rendement de 80 %, des cristaux incolores qui fondent à 80°C et qui s'oxydent rapidement à l'air.

(*) Séance du 29 septembre 1975.

(1) R. Cavier, R. Rips et G. Huet, *Chim. Thérap.*, 4, 1969, p. 353.
(2) R. Rips, G. Boschi, T. M. Chau et R. Cavier, *J. Med. Chem.*, 16, 1973, p. 725.
(3) R. Cavier et R. Rips, *Naturwiss.*, 59, 1972, p. 472.
(4) C. L. Bumgardner et R. L. Lilly, *Chem. Ind.*, London, 1962, p. 559.
(5) J. S. Nicholson et D. A. Peak, *Chem. Ind.*, London, 1962, p. 1244.
(6) T. Sheradsky, G. Salemnick et Z. Nir, *Tetrahedron*, 28, 1972, p. 3833.
(7) W. A. Wisansky et S. Ansbacher, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 2532.
(8) E. J. Grubbs, R. J. Milligan et M. H. Goodrow, *J. Org. Chem.*, 36, 1971, p. 1780.
(9) F. M. Beringer, M. Drexler, E. M. Gindler et C. C. Lumpkin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 2705.
(10) R. C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, The Chemical Rubber Co., ed. 52 *d*, n° *b* 804, 1971-1972, p. C-160.
(11) L. A. Carpino, C. A. Giza et B. A. Carpino, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 955.
(12) E. Boyland et R. Nery, *J. Chem. Soc.*, C., 1966, p. 346.
(13) T. B. Patrick, J. A. Schield et D. G. Kirchner, *J. Org. Chem.*, 39, 1974, p. 1758.
(14) R. Puttner et K. Hafner, *Tetrahedron Letters*, 1964, p. 3119.

Unité de Pharmacologie chimique de l'INSERM,
17, *rue du Fer-à-Moulin,*
75005 *Paris.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de sélénolo, furo et pyrrolopyrroles.* Note (*) de MM. **Kanwal Nain Java**, **Samreth Soth**, **Michel Farnier** et **Claude Paulmier**, présentée par M. Henri Normant.

L'azidoacétate d'éthyle se condense sur des monoaldéhydes sélénophéniques, furanniques et pyrrolique et la cyclisation des produits ainsi obtenus permet l'accès à des sélénolo et furo [2.3-*b*] et [3.2-*b*] pyrroles et au pyrrolo [2.3-*b*] pyrrole.

H. Hemetsberger et coll. ([1]) ont montré qu'en présence d'éthanolate de sodium l'azidoacétate d'éthyle se condensait sur des aldéhydes aromatiques et homoaromatiques et que, par cyclisation de l'acrylate d'éthyle substitué ainsi obtenu, on accolait un noyau pyrrolique au cycle de départ. Appliquée aux aldéhydes thiophéniques, cette suite de réactions permet d'accéder à des thiéno [2.3-*b*] et [3.2-*b*] pyrroles [([1]), ([2]), ([3])].

Nous avons cherché à vérifier si la méthode pouvait être étendue à des aldéhydes sélénophéniques, furanniques et pyrroliques.

SYNTHÈSE EN SÉRIE SÉLÉNOPHÉNIQUE. — Les aldéhydes α et β sélénophéniques **1** et **2** se comportent de façon analogue à leurs isologues thiophéniques :

Se–CHO (**1**) —$N_3CH_2CO_2Et$→ Se–CH=C(N_3)CO_2Et (**3**) —Δ→ (**5**) NH, CO_2Et

CHO (**2**) —$N_3CH_2CO_2Et$→ CH=C(CO_2Et)N_3 (**4**) —Δ→ (**6**) NH, CO_2Et

Les condensations s'effectuent avec un rendement de l'ordre de 55 à 60 % et conduisent respectivement aux composés **3** ($C_9H_9N_3O_2Se$, F 50°C) et **4** ($C_9H_9N_3O_2Se$, F 27°C). Leur cyclisation donne naissance (rendement de l'ordre de 85 %) aux esters **5** ($C_9H_9NO_2Se$, F 140°C) et **6** ($C_9H_9NO_2Se$, F 133°C). L'hydrolyse de ces esters suivie de la décarboxylation des acides correspondants permet l'accès (rendement : 35 %) aux deux systèmes hétérocycliques fondamentaux : le sélénolo [3.2-*b*] pyrrole **7** (C_6H_5NSe, F 38°C) et le sélénolo [2.3-*b*] pyrrole **8** (C_6H_5NSe, F 54°C).

7 **8**

Par ailleurs, il a été montré (4) qu'il était possible d'orthocondenser un cycle sélénophénique à un cycle thiophénique ou sélénophénique. Il apparaît donc *a priori* que les sélénolopyrroles **7** et **8** pourraient être obtenus selon cette voie au départ d'aldéhydes α et β pyrroliques : nous tentons actuellement de réaliser ces synthèses.

Synthèse en série furannique. — Dans cette série, Hemetsberger avait déjà obtenu (1), au départ du furfural, l'ester **9**. Par cette suite de réactions :

on accède (rendement : 30 %) au furo [3.2-*b*] pyrrole **10** (C_6H_5NO, F 39°C).

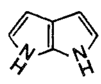
Au départ de furannecarbaldéhyde-3, **11**, on obtient, par l'intermédiaire du composé **12** (F 24°C), l'ester **13** ($C_9H_9NO_3$, F 94°C), le rendement global de la transformation **11** → **13** étant voisin de 35 %.

Il ne nous a pas été possible jusqu'ici d'isoler le système hétérocyclique fondamental correspondant : le furo [2.3-*b*] pyrrole. Ce résultat pourrait être attribuable à l'instabilité même du produit; cette hypothèse nous est suggérée par le fait que son isomère [3.2-*b*], **10** est nettement moins stable que ses isostères sélénophénique et thiophénique.

Synthèse en série pyrrolique. — Les essais de condensation de l'azidoacétate d'éthyle sur les aldéhydes α et β pyrroliques se sont tous révélés infructueux ce, quelles qu'aient été les modalités opératoires mises en œuvre. Cependant l'azidoacétate d'éthyle se condense (d'ailleurs avec un faible rendement : 20 %) sur l'ester aldéhyde 2–4 **14**, mais la réaction doit alors être conduite en milieu pipéridinique.

Le dérivé pyrrolique disubstitué **15** obtenu ($C_{12}H_{14}N_4O_4$, F 139°C) est cyclisé (rendement : 80 %) en le diester **16** ($C_{12}H_{14}N_2O_4$, F 216°C). L'hydrolyse de ce diester conduit

normalement et avec un bon rendement (95 %) au diacide correspondant, mais la bis décarboxylation est délicate, le pyrrolo [2.3-*b*] pyrrole **17** ($C_6H_6N_2$, F 153°C) étant extrêmement sensible à toute trace d'acide, et le rendement du passage **16** → **17** n'est que d'environ 18 %.



17

En revanche l'azidoacétate d'éthyle ne réagit pas sur le formyl-5 pyrrolecarboxylate-2 d'éthyle, isomère de l'ester aldéhyde **14** et on ne peut donc, par la méthode indiquée précédemment, envisager l'accès au pyrrolo [3.2-*b*] pyrrole. Nous tentons actuellement d'obtenir ce système hétérocyclique par d'autres voies.

Les spectres de résonance magnétique nucléaire ainsi que les analyses centésimales sont en accord avec les formules proposées.

(*) Séance du 6 octobre 1975.

(1) H. Hemetsberger et D. Knittel, *Monatsh. Chem.*, 103, 1972, p. 194.
(2) M. Farnier, S. Soth et P. Fournari, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 1149.
(3) S. Soth, M. Farnier et P. Fournari, *Bull. Soc. chim. Fr.*, (en cours de parution).
(4) B. Capron, *Thèse de 3e cycle*, Rouen, 1974.

K. N. J., S. S. et M. F. :
Laboratoire de Polarographie organique,
associé au C.N.R.S.,
Chimie des Hétérocycles,
Faculté des Sciences,
boulevard Gabriel,
21000 *Dijon;*

C. P. :
Laboratoire de Chimie organique des Hétérocycles,
Institut scientifique de Haute-Normandie,
76130 *Mont-Saint-Aignan.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Anharmonicité et bandes chaudes dans les spectres infrarouge et Raman de l'acétonitrile à l'état liquide et en solution.* Note (*) de MM. **Pierre Bonnet, André Burneau, Jacques Corset** et Mlle **Marie-Louise Josien,** présentée par M. Jean Lecomte.

Des mesures d'anharmonicité montrent que les sous-maximums observés au voisinage des vibrations ν_2 et ν_4 de l'acétonitrile à l'état liquide ou dissous sont dus aux bandes chaudes $(\nu_2+\nu_8-\nu_8)$ et $(\nu_4+\nu_8-\nu_8)$; la présence éventuelle de complexes dipolaires ne pourrait d'ailleurs être détectée par spectroscopie infrarouge ou Raman, les éclatements de fréquence étant trop faibles.

Les bandes de vibration ν_{CN} et ν_{CC} de l'acétonitrile à l'état liquide et en solution présentent, vers 2 250 et 923 cm^{-1}, des sous-maximums dont l'interprétation est controversée [(1) à (3)].

En phase liquide, les épaules au voisinage de bandes de vibrations fondamentales non dégénérées peuvent être dues soit aux propriétés spectroscopiques d'une seule espèce de molécule [contribution rotationnelle du type « aile de rotation » (4), harmoniques ou combinaisons, bandes chaudes], soit à la présence de molécules d'espèces différentes par suite d'interactions moléculaires ou par suite de l'existence de conformères. Nous bornerons la discussion aux deux hypothèses controversées: complexes dipolaires et bandes chaudes [(1) à (3)]. En effet, on n'attend pas de conformères pour l'acétonitrile; d'autre part, les sous-maximums étudiés ne peuvent correspondre à des mouvements rotationels, puisque ceux-ci contribuent très peu aux bandes parallèles (3) et qu'aucune dissymétrie n'apparaît ni en Raman (5) ni en infrarouge (3) dans la bande parallèle ν_1. Enfin, il n'est pas possible d'envisager d'harmoniques ou de combinaisons de fréquences 2 250 et 923 cm^{-1}, avec une anharmonicité raisonnable.

Quand il y a formation d'associations dipolaires [(6) à (8)], les caractéristiques spectroscopiques de la vibration d'élongation du groupement polaire sont les suivantes. Les spectres Raman I_{vv} et I_{vh} présentent, à des nombres d'ondes différents, des maximums dont l'écartement croît avec l'intensité de l'absorption du vibrateur isolé (8). Ces maximums se correspondent par contre lorsque l'association disparaît par suite de la dilution dans un solvant inerte. Le maximum de la composante I_{vh} est en général voisin de celui de l'absorption infrarouge. Ce type d'association, comme la liaison hydrogène, provoque généralement un déplacement de la fréquence moyenne $(\nu_{IR}+\nu_R)/2$ des vibrateurs en interaction. Enfin ces associations sont habituellement favorisées par un abaissement de température.

L'observation d'une bande chaude au voisinage d'une absorption due à une vibration fondamentale ν_i est en général liée à l'existence d'un autre niveau fondamental ν_j d'énergie suffisamment basse pour qu'il soit peuplé. L'intensité de la bande chaude $(\nu_i+\nu_j-\nu_j)$ croît avec la température comme cette population. Le terme spectral $G(v_1, v_2, \ldots, v_n)$ pour une molécule polyatomique possédant des vibrations dégénérées (9) permet d'exprimer les fréquences des différentes transitions en fonction des fréquences harmoniques ω_i et des constantes anharmoniques x_{ij} et g_{ij}; on montre que la différence

de fréquence entre la bande chaude $(\nu_i+\nu_j-\nu_j)$ et la fondamentale ν_i est égale au coefficient d'anharmonicité x_{ij}, la bande chaude $(\nu_i+\nu_j-\nu_j)$ n'est distincte de la bande froide ν_i que si le coefficient x_{ij} est suffisament grand.

Pour l'acétonitrile à l'état liquide, les profils infrarouge et Raman de la vibration ν_2 sont pratiquement superposables (*fig.* 1). Les épaules, très nettes pour les bandes ν_2 (*fig.* 2)

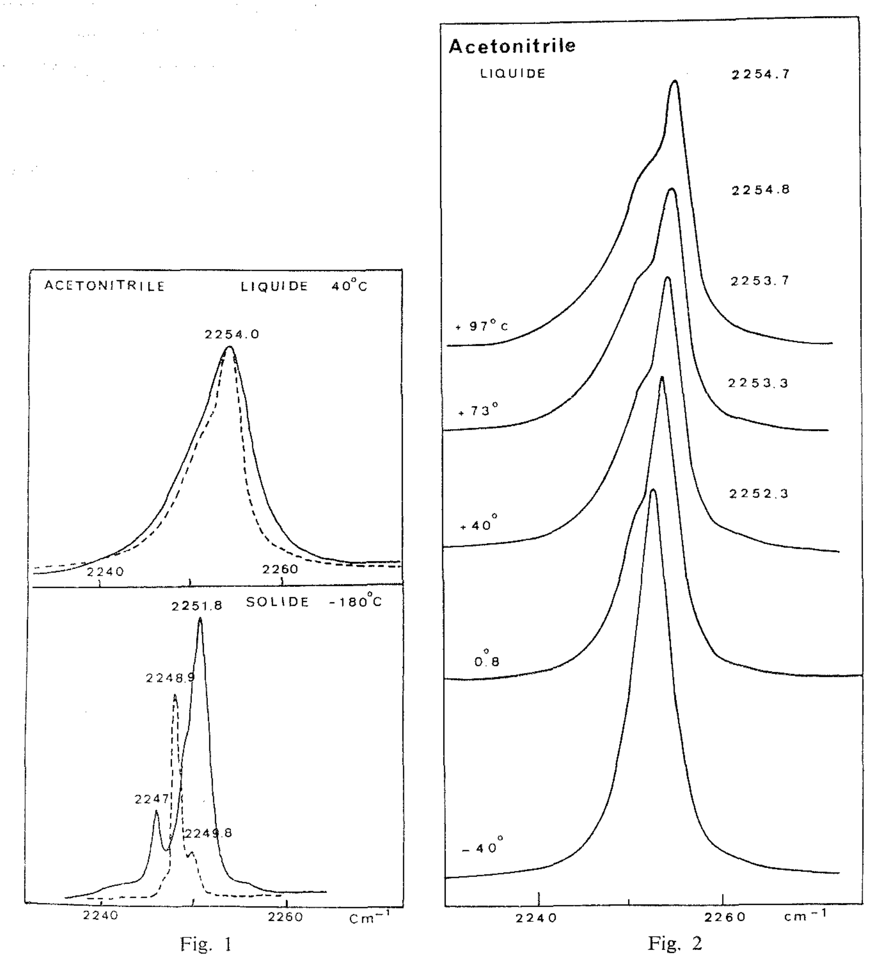


Fig. 1

Fig. 2

Fig. 1. — Spectres infrarouges (———) et Raman (— — —) de la vibration ν_2 de l'acétonitrile à l'état liquide à 40°C et solide à – 180°C (phase basse température).

Fig. 2. — Spectre Raman de la bande ν_2 de l'acétonitrile liquide à différentes températures. Fente spectrale 0,7 cm^{-1}, λ_0 = 4 880 Å; spectromètre « T 800 Coderg ».

et ν_4 en Raman ont une intensité croissante avec la température. De plus, elles persistent en solution diluée [(5), (3), (2)] : elles sont très visibles sur la figure 3 pour une solution 0,34 M dans le tétrachlorure de carbone. Les sous-maximums observés ne sont donc pas dûs à la présence de complexes dipolaires. Leur comportement est par contre celui attendu pour les bandes chaudes $(\nu_2+\nu_8-\nu_8)$ et $(\nu_4+\nu_8-\nu_8)$; il faut donc retenir cette attribution pour l'état liquide [(1), (3),] (14) comme pour l'état gazeux [(10), (11)].

Pour confirmer cette interprétation, nous avons effectué des mesures d'anharmonicité à l'état liquide, à différentes températures. Il est en effet possible de mesurer le coefficient d'anharmonicité x_{ij} sans utiliser la bande chaude; on a $x_{ij} = (\nu_i + \nu_j) - (\nu_i) - (\nu_j)$. L'observation (tableau I) de la combinaison $(\nu_2 + \nu_8)$ en infrarouge et des bandes ν_2 et ν_8 en infrarouge et en Raman, avec des spectromètres très soigneusement étalonnés en

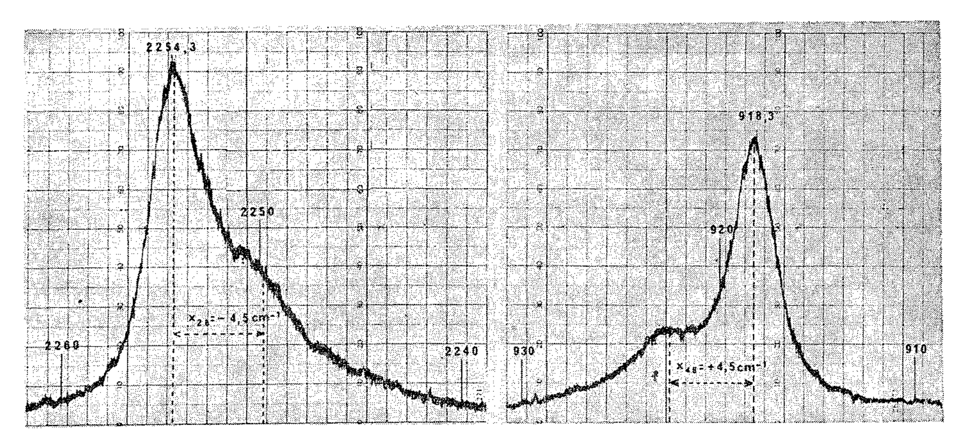


Fig. 3. — Spectre Raman de l'acétonitrile en solution 0,34 M dans le tétrachlorure de carbone. Fente spectrale 0,8 cm^{-1}, λ_0 = 4 880 Å, 720 mw; spectromètre « PHO Coderg ».

fréquence, donne pour le coefficient x_{28} la valeur $-4{,}5$ cm^{-1}. Cette valeur dépend peu de la température; elle est très proche de celle mesurée à l'état gazeux : $x_{28} = -4{,}9$ cm^{-1} [11]. Nous n'avons pas pu observer le niveau $(\nu_4 + \nu_8)$ et mesurer de la même façon le coefficient x_{28}, mais il est logique de penser que celui-ci reste, comme x_{28}, voisin de la valeur 4,5 cm^{-1} mesurée pour le gaz [11]. x_{28} et x_{48} étant de signes contraires, il est normal d'observer les maximums dus aux bandes chaudes côté hautes fréquences de ν_4 et basses fréquences de ν_2, et la figure 3 montre que la position des sous-maximums correspond bien à celle attendue (trait pointillé).

TABLEAU I

Fréquences mesurées à différentes températures pour CH_3CN liquide et coefficient d'anharmonicité x_{28}

T (°C)	$\nu_2 + \nu_8$ (infrarouge)	ν_2 (Raman)	ν_8 Raman	ν_8 Infrarouge	x_{28}
+61	2 627,3	2 254,3	377,5	(377,8)	−4,5 (−4,8)
+33	2 627,6	2 253,8	378,3	–	−4,5
+ 9	2 628,0	2 253,4	379,1	–	−4,5
−11	2 628,5	2 253,1	379,8	(379,3)	−4,4 (−3,9)
−42	2 628,9	2 252,6	380,7	(379,8)	−4,4 (−3,5)

Les épaulements vers 2 250 et 923 cm^{-1} ne peuvent être attribués à des associations dipolaires. Si celles-ci existent, elles ne peuvent être mises en évidence par spectroscopie de vibration pour l'état liquide. En effet, l'écart $\Delta\nu$ prévu entre les composantes dues à un tel couplage serait très faible : entre les composantes Raman I_{vv} et I_{vh}, on calcule 0,6 cm^{-1} sur la base d'un modèle d'agrégats d'au moins quatre molécules [8], ou

0,1 cm^{-1} avec un modèle de dimère où la distance à l'équilibre entre molécules est obtenue à partir de la densité du liquide à température ordinaire [6]. Ce n'est qu'en matrices de gaz inertes qu'on a pu prouver la formation de dimères [12] : à basse température les bandes s'affinent et les bandes chaudes deviennent négligeables; les écarts de fréquences mesurés entre le monomère et le dimère vers 20 K sont alors 2,2 et 0,8 cm^{-1} pour les vibrations ν_2 et ν_4 de CH_3CN. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles observées à la fois en infrarouge et en Raman pour la vibration ν_2 à l'état solide (phase basse température, *fig.* 1) où il existe un couplage entre les huit molécules de la maille élémentaire [13].

(*) Séance du 13 octobre 1975.

(1) J. Corset et M.-L. Josien, 25*th IUPAC Congress*, Jerusalem, juillet 1975.
(2) A. Loewenschuss et N. Yellin, *Spectrochim. Acta.*, 31 A, 1975, p. 207.
(3) C. Breuillard-Alliot et J. Soussen Jacob, *Mol. Phys.*, 28, 1974, p. 905.
(4) J. Corset, P. V. Huong et J. Lascombe, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 959, et références qui y sont citées.
(5) J. E. Griffiths, *J. chem. Phys.*, 59, 1973, p. 751.
(6) M.-L. Josien, *XIIe Congrès européen de Spectroscopie moléculaire*, Strasbourg, 1975.
(7) G. Fini et P. Mirone, *J. chem. Soc. Faraday Trans., II*, 70, 1974, p. 1777.
(8) G. Fini et P. Mirone, *XIIe Congrès européen de Spectroscopie moléculaire*, Strasbourg, juillet 1975.
(9) G. Herzberg, *Infrared and Raman Spectra of polyatomic Molecules*, D. Van Nostrand Inc., 11e édition, 1964, p. 210.
(10) P. Venkatesvarlu, *J. chem. Phys.*, 19, 1950, p. 293.
(11) F. W. Parker et A. H. Nielsen, *J. mol. Spectr.*, 1, 1957, p. 107.
(12) T. B. Freedman et E. R. Nixon, *Spectrochim. Acta.*, 28 A, 1972, p. 1375.
(13) M. P. Marzochi et M. G. Migliorini, *Spectrochim. Acta.*, 29 A, 1973, p. 1643; E. L. Pace et L. J. Noe, *J. chem. Phys.*, 49, 1968, p. 5317.
(14) Tandis que nous terminions cette étude, MM. G. Fini et P. Mirone (Institut de Chimie physique de la Faculté des Sciences de Modane, Italie) nous ont communiqué avant publication les résultats d'un travail voisin du nôtre.

Service de Spectrochimie infrarouge et Raman du C.N.R.S.,
2, *rue H.-Dunant,*
94320 *Thiais;*

et

Laboratoire de Spectrochimie moléculaire,
Université Pierre-et-Marie-Curie,
8, *rue Cuvier,*
75005 *Paris.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Relation théorique entre le volume libre et le coefficient d'auto-diffusion d'un liquide.* Note (*) de M. **Gbénou Chede**, Mme **Irène Guillaume** et M. **Gabriel Valensi**, présentée par M. Paul Laffitte.

L'extension à la diffusion de l'analyse cinétique de la viscosité des gaz se transpose aux liquides en tenant compte des fluctuations du libre parcours : contrairement à celui d'une quantité de mouvement, un transfert de matière hors de l'encagement correspondant au volume libre moléculaire moyen nécessite en effet un libre parcours au moins égal à la racine cubique du volume moyen par molécule. On peut ainsi exprimer le coefficient d'auto-diffusion en fonction du volume libre molaire d'un liquide et réciproquement déduire celui-ci de mesures de diffusion.

L'analyse cinétique selon Maxwell [1] de la viscosité des gaz parfaits s'étend à d'autres processus de transport par effets de gradients, comme la conductibilité thermique ou la diffusion : d'une manière générale, si la teneur moléculaire g en une propriété extensive G est soumise à un gradient $\partial g/\partial z$ normal à une surface S, le flux horaire de G à travers S est

$$\Gamma = -\frac{1}{2} n \bar{\lambda} \bar{v} \frac{\partial g}{\partial z} S = -\frac{1}{\pi \sigma^2} \sqrt{\frac{k T}{\pi m}} \frac{\partial g}{\partial z} S, \tag{1}$$

(n densité moléculaire, λ libre parcours moyen, $\bar{v}$ vitesse scalaire moyenne moléculaire, σ diamètre moléculaire, m masse moléculaire, k constante de Boltzmann, T température absolue). En viscosité, g est la part moléculaire $\overrightarrow{m\,U}$ d'une quantité macroscopique de mouvement animant S dans son propre plan; en conductivité thermique, c'est une énergie moléculaire; en auto-diffusion, c'est le taux n^*/n d'un traceur de densité moléculaire n^*, dont le débit à travers S :

$$\frac{d N_g^*}{dt} = -\frac{1}{2} \bar{\lambda} \bar{v} \frac{\partial n^*}{\partial z} S = -\frac{1}{\pi \sigma^2 n_g} \sqrt{\frac{k T}{\pi m}} \frac{\partial n^*}{\partial z} S, \tag{2}$$

implique le coefficient d'auto-diffusion

$$D_g^* = \frac{1}{2} \lambda \bar{v} = \frac{1}{\pi \sigma^2 n_g} \sqrt{\frac{k T}{\pi m}}. \tag{3}$$

Le concept de « volume libre » [[2], [3]] permet de transposer ces expressions aux gaz réels et aux liquides. Toutefois, tandis qu'en viscosité il suffit de multiplier le troisième membre de (1) par v_l/v_f (v_l volume molaire, v_f volume libre molaire), le cas de la diffusion est plus subtil : contrairement à un transfert de quantité de mouvement, n'exigeant pas (grâce aux percussions) l'évasion d'une molécule hors de l'encagement correspondant au volume libre moléculaire *moyen*, un transfert de matière nécessite en effet une telle évasion. Il ne pourra donc s'accomplir qu'à la faveur de fluctuations conférant exceptionnellement au volume libre moléculaire *effectif* une valeur au moins égale au volume moyen v_l/N_A par molécule (N_A étant le nombre d'Avogadro). Il y a donc lieu de se préoccuper, comme l'ont fait Turnbull et Cohen [4] de la répartition des volumes libres moléculaires.

Nous envisagerons ici celles des libres parcours λ : l'on sait [5] que la probabilité différentielle d'un libre parcours compris entre x et $x+dx$ est

$$d\varpi_x = \frac{1}{\bar{\lambda}} e^{-x/\bar{\lambda}} dx.$$

La probabilité cumulative pour qu'il soit compris entre $\lambda_l = (v_l/N_A)^{1/3}$ et l'infini est donc

$$\varpi = \frac{1}{\bar{\lambda}} \int_{\bar{\lambda}_l}^{\infty} e^{-x/\bar{\lambda}} dx = e^{-\lambda_l/\bar{\lambda}}.$$

Si l'on pose $\lambda_l/\bar{\lambda} = (v_l/v_f)^{1/3}$, il vient $\varpi = \exp(v_l/v_f)^{1/3}$.

En définitive :

$$(4) \qquad \frac{dN_l^*}{dt} = -\frac{1}{\pi\sigma^2 n_l}\sqrt{\frac{kT}{\pi m}}\exp\left(-\frac{v_l}{v_f}\right)^{1/3}\frac{\partial n^*}{\partial x} S,$$

ce qui implique le coefficient d'auto-diffusion

$$(5) \qquad D_l^* = \frac{1}{\pi\sigma^2 n_l}\sqrt{\frac{kT}{\pi m}}\exp\left(-\frac{v_l}{v_f}\right)^{1/3}.$$

Diverses confrontations sont intéressantes :

(*a*) L'on peut comparer au moyen de (5) et (3) les coefficients d'auto-diffusion D_l, D_g d'un même corps liquide ou gazeux. Il convient dans ce but de « gazéifier » fictivement le liquide dans le volume libre dont il dispose, en posant en (5) :

$$n_l = n_g \frac{v_l}{v_f}.$$

D'où

$$(6) \qquad D_l^* = D_g^* \frac{v_f}{v_l}\exp\left(-\frac{v_l}{v_f}\right)^{1/3},$$

v_f pouvant être fourni par la vitesse du son [2]. Considérons par exemple l'eau à (373 K, 1 atm). L'on a $v_f = 0{,}44\ \text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$ [6]; $v_l = 18\ \text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$; $D_g^* = 0{,}297\ \text{cm}^2.\text{s}^{-1}$, tiré de la relation (7) $D_g^*\ \rho_g/\eta_g = 1{,}39\,(\pm\,0{,}09)$, où $\rho_g = 0{,}587.10^{-3}\ \text{g.cm}^{-3}$ est la masse volumique de l'eau gazeuse et $\eta_g = 125{,}5.10^{-6}\ P_0$, le coefficient de viscosité de la vapeur [8]. D'où : D_l^* (calculé) $= 2{,}3.10^{-4}\ \text{cm}^2.\text{s}^{-1}$, tandis que D_l^* (expérimental) $= 1{,}56.10^{-4}\ \text{cm}^2.\text{s}^{-1}$, selon la formule empirique [9] :

$$(7) \qquad D_l^* = 0{,}197\, e^{-5\,300\ cal/RT}.$$

(*b*) L'on peut directement comparer à l'expérience le coefficient d'auto-diffusion liquide résultant de (5) : par exemple, à 298 K l'on obtient pour l'eau [où $\sigma = 2{,}76.10^{-8}$ cm [10]], D_l^* (calculé) $= 0{,}83.10^{-5}\ \text{cm}^2.\text{s}^{-1}$, avec $v_f = 0{,}44\ \text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$ donné par vitesse du son [2]; D_l^* (calculé) $= 1{,}56.10^{-5}\ \text{cm}^2.\text{s}^{-1}$, avec $v_f = 0{,}80\ \text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$ donné par viscosité [3].

La valeur expérimentale issue de (7) est par ailleurs

$$D_l^* \text{ (expérimental)} = 2{,}48.10^{-5}\ \text{cm}^2.\text{s}^{-1}.$$

(*c*) L'on peut réciproquement comparer les volumes libres molaires respectivement obtenus par la vitesse du son ([1]), la viscosité ([2]) et l'auto-diffusion. Par cette dernière méthode, l'on trouve pour l'eau à 298 K au moyen de l'expression (5) :

$v_f = 1{,}37\ \text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$, au lieu de 0,44 (vitesse du son) ou 0,80 (viscosité).

(*) Séance du 29 septembre 1975.

([1]) J. MAXWELL, *Phil. Mag.*, 19, 1860, p. 19 et 35, 1868, p. 129; *Phil. Trans.*, 156, 1866, p. 249 et 157 1867, p. 49.

([2]) G. CHEDE, C. BROCHET, I. GUILLAUME et G. VALENSI, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 1173 et 1235.

([3]) G. CHEDE, I. GUILLAUME et G. VALENSI, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 703.

([4]) D. TURNBULL et M. H. COHEN, *J. Chem. Phys.*, 29, 1959, p. 1049; 31, 1959, p. 1164 et 34, 1961, p. 120.

([5]) E. BLOCH, *Théorie cinétique des gaz*, Armand Colin, Paris, 1925, p. 34.

([6]) G. CHEDE, *Thèse*, Poitiers, 1974, C.N.R.S. : AO 9911, n° 198, p. 39, 57 et 143.

([7]) E. A. MOELWYN-HUGUES, *Phys. Chem.*, Pergamon-Press, London, 1957, p. 591.

([8]) R. C. WEAST, *Handbook of Chemistry and Physics*, Chemical Rubber Co., Cleveland, 51e éd., 1970, p. F 46.

([9]) R. M. BARRER, *Trans. Farad. Soc.*, 35, 1939, p. 644.

([10]) J. D. BERNAL et R. H. FOWLER, *J. Chem. Phys.*, 1, 1933, p. 515.

Laboratoire de Thermodynamique chimique
et Électrochimie,
40, *avenue du Recteur-Pineau,*
86022 *Poitiers.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'absorption des ions par les polymères soumis à un champ électrique.* Note (*) de M. **Noël Félici**, transmise par M. Louis Néel.

Lorsqu'un liquide est en contact avec un polymère, l'application d'une tension alternative produit généralement une migration massive des ions du liquide dans le solide. On montre que ce phénomène a une explication mécanique en relation avec la structure irrégulière du polymère.

Différents auteurs, au premier rang desquels il faut citer R. Tobazéon et E. Gartner [(1) à (5)], ont signalé qu'un polymère organique (polypropylène, polyéthylène, polyfluoroéthylène, téréphtalate de polyéthylène) soumis à un champ électrique suffisant (10 à 100 V/μ), de préférence alternatif ($f \sim 20$ à 2 000 Hz) et mouillé par un liquide (nitrobenzène, chlorodiphényle, eau, alcool) absorbe de façon intense les ions présents dans ce dernier.

Lorsque le liquide est intrinsèquement isolant (nitrobenzène, chlorodiphényle) sa résistivité est couramment multipliée par 1 000 à 10 000, montrant que la quasi-totalité des ions s'est transportée dans le solide. Dans tous les cas les ions sont accompagnés de liquide solvatant et les propriétés du polymère en sont profondément modifiées (augmentation des pertes diélectriques, diminution de la rigidité diélectrique et du module d'élasticité). Ce phénomène a des conséquences importantes, souvent défavorables du point de vue électrotechnique (condensateurs au polypropylène, câbles au polyéthylène).

Il est remarquable que l'absorption constatée n'a pas lieu, si longtemps que le liquide contenant les ions reste au contact du polymère, lorsque le champ électrique est absent. Inversement, si le champ est supprimé après une absorption, les ions retournent dans le liquide. Ainsi, le champ n'a pas pour effet d'accélérer une évolution spontanée vers un état thermodynamiquement plus stable; bien au contraire, il accroît l'énergie libre du système, qui revient spontanément, en l'absence de champ, à son état antérieur.

L'action du champ peut être, de ce point de vue, comparée à l'agitation d'un liquide, qui cause la dispersion d'un solide pulvérulent insoluble ou d'un autre liquide non-miscible avec un accroissement de l'énergie libre (gravitationnelle, superficielle) du système, lequel retourne spontanément, en l'absence d'agitation, à son état stable (solide sédimenté, liquides séparés).

L'absorption d'ions par un polymère peut également recevoir une interprétation mécanique, si l'on tient compte du fait qu'un polymère possède une structure irrégulière sur une échelle bien plus grande que les dimensions atomiques. Les ions qu'il contient ont une certaine mobilité, qui peut être appréciée en mesurant les pertes diélectriques lorsqu'une quantité connue d'ions a été absorbée. L'ordre de grandeur, dans ce cas, est 10^{-10} cm^2/Vs. Dans un milieu liquide ou solide cristallisé sans défauts, l'application d'un champ électrique constant donne aux ions un mouvement rectiligne et uniforme, auquel se superpose le mouvement de diffusion thermique qui existe de toute façon. Si le champ est alternatif, le mouvement dû à la mobilité se referme après un nombre entier de périodes et seule subsiste la diffusion. Ainsi, l'application d'un tel champ à un système de liquides et de solides sans défauts ne peut en rien modifier la répartition des ions due à la diffusion seule, et qui

est représentative de l'équilibre thermodynamique (en laissant de côté, bien sûr, tous phénomènes d'oxydoréduction aux électrodes, d'ailleurs très réduits si la fréquence est suffisante).

Au contraire, la structure irrégulière d'un polymère implique une mobilité variable d'un point à un autre. Elle varie aussi d'un instant à un autre si la température est supérieure à celle de la transition vitreuse.

La vitesse ionique KE due au champ (K = mobilité) présente des fluctuations qui n'existent qu'en présence du champ et sont complètement distinctes du mouvement brownien de diffusion, de même que l'agitation d'un liquide, en dispersant un solide pulvérulent, a un effet totalement différent de celui de l'agitation thermique.

Nous allons supposer que la mobilité K dans le solide fluctue avec une amplitude $\sim \Delta K$ autour de sa valeur moyenne, de façon symétrique. L'application d'un champ électrique constant E donnera une vitesse uniforme KE auquel se superpose un mouvement aléatoire de vitesse $\sim E\Delta K$ et de moyenne nulle.

Considérons un paquet d'ions, initialement concentrés dans un petit espace. Leur centre de gravité se meut de façon uniforme, tandis qu'ils se dispersent par rapport à lui selon une loi facile à trouver.

Supposons (pour fixer les idées) que la mobilité change de façon aléatoire chaque fois qu'un temps θ s'est écoulé. Le problème est unidimensionnel, nous appelons l'abscisse x. Au bout du temps θ, le déplacement aléatoire a été $\mu\, E\, \theta$, μ étant l'écart de la mobilité par rapport à sa moyenne K. Le déplacement aléatoire total au bout d'un temps $t = n\,\theta$ est $x = (\mu_1 + \mu_2 + \ldots + \mu_n)\, E\, \theta$,

$$x^2 = (\mu_1^2 + \ldots + \mu_n^2 + 2\,\mu_1\,\mu_2 + \ldots)(E\,\theta)^2.$$

En prenant la moyenne de x^2 sur le grand nombre d'ions présents :

$$\overline{x}^2 = (\overline{\mu}_1^2 + \ldots + \overline{\mu}_n^2)(E\,\theta)^2,$$

les $\overline{\mu_1\,\mu_2}$ disparaissant à cause de la symétrie des fluctuations de la mobilité par rapport à sa moyenne.

Comme $\overline{\mu}_1^2 = \ldots = \overline{\mu}_n^2 = \overline{\mu}^2$:

$$\overline{x}^2 = n\,\overline{\mu}^2 (E\,\theta)^2 = (\overline{\mu}^2\, E^2\, \theta)\, t$$

ce qui correspond à un mouvement de diffusion (non thermique) dont le coefficient serait $D = \overline{\mu}^2\, E^2\, \theta/2$ (puisque $\overline{x}^2 = 2\, D\, t$ dans la diffusion vraie unidimensionnelle).

Si $\mu = \pm\, \Delta K$; $D = (\Delta K)^2\, E^2\, \theta/2$.

Si μ a une répartition gaussienne de probabilité $\exp(-\mu^2/(\Delta K)^2)\, d\mu$, on a $D = (\Delta K)^2\, E^2/2\sqrt{2}$, etc. La partie aléatoire de la vitesse des ions a une moyenne quadratique u donnée par $u^2 = \overline{\mu}^2\, E^2$ et par suite $D = (1/2)\, u^2\, \theta$ ou $D = (1/2)\, ul$ en posant $l = u\,\theta$.

Cette dernière expression est très analogue à celle de la diffusion turbulente en hydrodynamique où u est la vitesse du fluide et l la longueur de transport.

Si le champ est alternatif le déplacement moyen $\int KE\, dt$ s'annulle périodiquement et son seul effet est de provoquer la diffusion des ions à travers le solide avec le coefficient D.

Ainsi, les fluctuations de mobilité ont pour conséquence une dispersion des ions dans tout le solide, tout comme une grandeur physique quelconque (chaleur, impulsion) se

disperse dans toute une masse liquide soumise à une force alternative, en raison de la turbulence.

En ce qui concerne le liquide contenant initialement les ions, et en contact avec le solide, on peut distinguer deux cas extrêmes :

(*a*) La tension appliquée au liquide est bien supérieure à la tension d'instabilité mécanique (quelques dizaines de volts en général). L'agitation électrohydrodynamique est alors intense et provoque une diffusion (turbulente) tout à fait semblable à celle rencontrée dans le solide. La vitesse aléatoire du liquide est plus grande que celle $K' E'$ des ions par rapport à lui (K' = mobilité, E' = champ dans le liquide). La vitesse aléatoire u' des ions pourra s'écrire $\beta K' E'$, β étant un coefficient supérieur à l'unité et dont la valeur tend vers une limite voisine de $\sqrt{\varepsilon'/\rho'}/3 K'$ (6) (ρ' = masse spécifique, ε' = permittivité du liquide) lorsque E' est assez grand.

(*b*) La tension appliquée au liquide est inférieure à la tension d'instabilité. La vitesse des ions est alors $K' E'$. Si le champ est constant, leur mouvement est uniforme et s'arrête lorsqu'ils rencontrent le solide, s'ils ne peuvent y pénétrer. Si le champ est alternatif, les ions oscillent avec la vitesse $K' E'$. En un point du liquide, sur un intervalle de temps assez long, le flux moyen d'ions est voisin de celui donné par un mouvement aléatoire de vitesse $u' = K' E'$, E' étant la valeur efficace du champ, ceci à condition que l'épaisseur de la couche liquide soit bien supérieure à l'amplitude de l'oscillation d'un ion $K' E'/\omega$. Autrement le flux moyen serait donné par une vitesse $u' = \beta K' E'$ avec $\beta < 1$.

En résumé, on a, lors de l'application d'un champ alternatif :

(*a*) Dans le solide, un mouvement aléatoire de vitesse moyenne u superposé à un mouvement cyclique tout à fait négligeable, en raison de la petitesse de K.

(*b*) Dans le liquide, un mouvement, qui, pris en moyenne sur un grand nombre de périodes, a des effets de transport voisins ou identiques à ceux d'un mouvement aléatoire de vitesse u'.

La répartition des ions qui en résulte implique, en régime stationnaire, une concentration importante des ions dans le polymère.

Appelons en effet c et c' les densités ioniques dans le solide et le liquide, α la probabilité pour qu'un ion venant du liquide pénètre dans le solide (dans l'autre sens, on peut penser qu'elle est unité). On doit avoir :

$$cu = \alpha c' u'.$$

Il est évident que $u \ll u'$; à moins que α ne soit extrêmement petit (solide très cohérent, comme une céramique), il en résulte $c \gg c'$, les ions sont donc, en régime stationnaire, beaucoup plus nombreux dans le solide, d'où l'effet d'absorption (puisqu'il n'y a pratiquement pas d'ions dans le solide en l'absence de champ, sauf dans le cas exceptionnel d'un polymère comme le papier).

Dans une autre Note, nous discuterons la cinétique du phénomène en relation avec les divers facteurs en jeu.

(*) Séance du 13 octobre 1975.

(1) E. GARTNER et R. TOBAZEON, *Non Linear Losses in Composite Dielectrics Using High Permittivity Liquids* (*4th Int. Conf. on Conduction and Breakdown in dielectric liquids*, Dublin, 1972, p. 101).

(2) R. TOBAZEON, *Étude des phénomènes d'interface au contact d'un liquide et d'un solide* (*Thèse Doctorat*, Grenoble, 1973).

(3) E. Gartner et R. Tobazeon, *On the Behaviour of Ions at Insulator/Liquid Interfaces and its Consequence for the Losses in Impregnated Insulation* (*Conf. on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, Downington, U.S.A., octobre 1974, Nation. Acad. of Sci., Washington).

(4) R. Tobazeon et E. Gartner, *Comptes rendus*, 280, série B, 1975, p. 703.

(5) R. Tobazeon et E. Gartner, *The Effect of Solid Polymeric Materials on the Ionic Conductivity of Liquids under High Electric Stress* (*5th Int. Conf. on Conduction and Breakdown of dielectric liquids*, Delft, 1975).

(6) J. C. Lacroix, E. J. Hopfinger et P. Atten, *J. Fluid. Mech.*, 69, 1975, p. 539.

C.N.R.S.,
Laboratoire d'Électrostatique, 166 *X*,
38042 *Grenoble Cedex*.

CHIMIE PHYSIQUE. – *Liaison hydrogène dans le furanne*-3.4 *dicarboxylate acide de potassium.* Note (*) de Mmes **Geneviève Cassanas, Éliane Fabrègue** et **Lucette Bardet,** présentée par M. René Lucas.

Une liaison hydrogène intramoléculaire a pu être mise en évidence dans le furanne-3.4 dicarboxylate acide de potassium par l'étude spectroscopique infrarouge et Raman des bandes carbonyles du composé à l'état solide et en solution aqueuse.

Les spectres aux rayons X de l'acide furanne-3.4 dicarboxylique ont montré la présence d'une forte liaison H-intramoléculaire ([1]); pour le monoanion aucune structure cristalline ne semble pas être encore connue. Cependant la valeur élevée du rapport des constantes de dissociation de l'acide furanne-3.4 dicarboxylique dans l'eau, de l'ordre de $2{,}5.10^6$ ([2]), a conduit Eberson [([3]), ([4])] à conclure à la présence d'une liaison H-intramoléculaire entre un groupement COOH et un groupement COO^- du monoanion de cet acide.

Nous nous proposons dans cette Note de vérifier par spectroscopie infrarouge et Raman l'existence d'une liaison H-intramoléculaire dans le furanne-3.4 dicarboxylate acide de potassium dont la structure éventuelle serait :

et d'étudier le devenir de cette liaison en solution aqueuse. Notre analyse est principalement basée sur les déplacements des bandes carbonyle du sel acide par rapport à celles du diacide et du sel neutre à l'état de poudre et en solution dans H_2O et D_2O.

1° A L'ÉTAT SOLIDE. — Les spectres infrarouges du monoanion sont différents des spectres du diacide et du sel neutre correspondants. En effet, on note l'absence des deux bandes d'absorption ν (C=O) observées sur les spectres du diacide à 1 620 et 1 685 cm^{-1}, ainsi que celles à 1 420 et 1 550 cm^{-1} traduisant les vibrations de valence symétrique ν_s (COO^-) et asymétrique ν_{as} (COO^-) du sel neutre de potassium; par contre la région 1 300 – 1 800 cm^{-1} présente un massif d'absorption où l'on distingue en particulier trois bandes, 1 400, 1 580 et 1 705 cm^{-1} attribuées respectivement à ν_s (COO^-), ν_{as} (COO^-) et ν (COOH). De plus aucune bande ν (OH) n'est observée au-dessus de 1 700 cm^{-1} ce qui est en faveur d'une liaison hydrogène entre un groupement COOH et un groupement COO^-.

Afin de déterminer s'il s'agit d'une liaison intra ou intermoléculaire (dans ce dernier cas, les molécules du sel acide seraient liées entre elles et formeraient une chaîne infinie), nous avons étudié les déplacements relatifs des bandes carbonyle dans D_2O.

2° EN SOLUTION DANS D_2O. — De nombreux auteurs [([5]), ([6])] ont montré qu'en solution dans D_2O, la liaison hydrogène entre un groupement carboxylique et un groupement carboxylate abaisse la fréquence de la vibration ν (COOH) et augmente la

fréquence ν_{as} (COO^-); les déplacements sont importants (de l'ordre de 30 cm^{-1}) dans le cas d'une liaison H-intramoléculaire. Le tableau ci-dessous donne les fréquences carbonyle de l'acide furanne-3.4 dicarboxylique, du sel acide de potassium et du sel neutre de potassium correspondants en solution dans D_2O.

Diacide ν (cm^{-1})	Sel acide ν (cm^{-1})	Sel neutre ν (cm^{-1})
1 700 F	1 670 F	–
–	1 600 FF	1 550 FF

Nous observons un abaissement de la fréquence de la vibration ν (COOH) de 30 cm^{-1} et une augmentation de la fréquence de ν_{as} (COO^-) de 50 cm^{-1}. Ces résultats ainsi que le faible écart $\Delta\nu = [\nu\,(COOH)\text{-}\nu_{as}\,(COO^-)]$ égal à 70 cm^{-1} sont caractéristiques de l'existence d'une liaison H-intramoléculaire.

3° EN SOLUTION DANS H_2O. — Les spectres Raman du monoanion sont différents des spectres du diacide et du sel neutre en solution aqueuse. En outre dans la région 1 000-1 500 cm^{-1}, les spectres d'absorption sont identiques à ceux du composé à l'état solide. Il semble donc que la liaison hydrogène intramoléculaire existant dans le furanne-3.4 dicarboxylate acide de potassium soit suffisamment forte pour rester stable en solution aqueuse.

Une étude de la symétrie de cette liaison par spectroscopie infrarouge et Raman est actuellement en cours.

(*) Séance du 13 octobre 1975.

(1) D. E. WILLIAMS et R. E. RUNDLE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 1660.
(2) S. OAE, N. FURUKAWA, T. WATANABE, Y. OTSUJI et M. HAMADA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 38, 1965, p. 1247.
(3) L. EBERSON, *Acta Chem. Scand.*, 13, 1959, p. 211.
(4) L. EBERSON et I. WADSO, *Acta Chem. Scand.*, 17, 1963, p. 1552.
(5) L. EBERSON, *Acta Chem. Scand.*, 13, 1959, p. 224.
(6) D. CHAPMAN, D. R. LLOYD et R. H. PRINCE, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 550.

Laboratoire de Physique industrielle pharmaceutique,
Faculté de Pharmacie,
avenue Charles-Flahault,
34060 *Montpellier Cedex.*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Observations des faciès de rupture des cupro-aluminiums soumis à la corrosion sous tension.* Note (*) de M. **Man Hoat Nguyen** et Mlle **Suzanne Offret**, transmise par M. Louis Néel.

Les faciès de rupture des cupro-aluminiums soumis à la corrosion sous tension ont été observés au microscope à balayage. La rupture est intergranulaire pour les faibles teneurs d'aluminium; une transition intergranulaire-transgranulaire a été observée sur les cupro-aluminiums à 4 % en poids d'aluminium. Les résultats montrent l'importance du rôle des plans de glissement.

La rupture des matériaux par corrosion sous tension est un phénomène complexe dont l'origine est mal connue ([1]). Les études expérimentales de ce phénomène en vue de déterminer son mécanisme doivent faire appel à de nombreuses techniques d'observation telles que microscopie électronique, spectroscopie Auger, microsonde électronique [([2]), ([3])].



Fig. 1

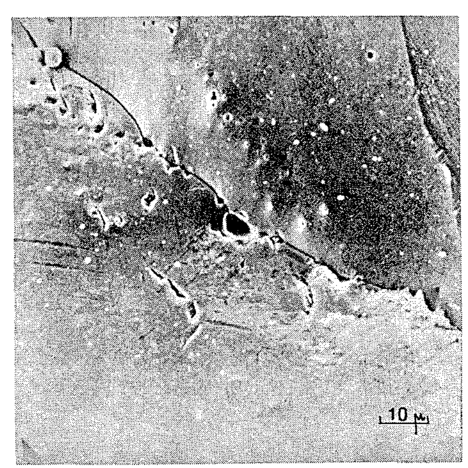


Fig. 2

Fig. 1. — Lignes de glissement dans une rupture intergranulaire.

Fig. 2. — Formation des piqûres de corrosion à proximité de la fissure intergranulaire.

La microscopie à balayage, connue depuis longtemps par sa puissance dans l'étude des surfaces de rupture, se révèle comme une technique importante dans l'étude des surfaces caractéristiques de la rupture par corrosion sous tension. D'une manière générale, cette rupture est intergranulaire ou transgranulaire; dans le cas des alliages cuivreux le mode de rupture est fonction de l'énergie des fautes d'empilement ([4]). Cette présente étude montre quelques résultats obtenus avec les cupro-aluminiums.

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES ET RÉSULTATS. — Les alliages sont obtenus à partir de cuivre électrolytique et d'aluminium à respectivement moins de 800.10^{-6} et moins de 500.10^{-6} d'impuretés. Les composants sont fondus dans un four à fusion sous vide (10^{-5} Torr) et coulés dans une lingotière en cuivre à une température voisine de l'ambiante.

Les échantillons sont mis en forme de lames, de dimension 27×6 mm et d'épaisseur variable suivant les limites élastiques. Ils subissent un recuit de 2 h à 850°C, suivi d'un refroidissement lent de 30°C/h. Ils sont ensuite polis mécaniquement et électrolytiquement

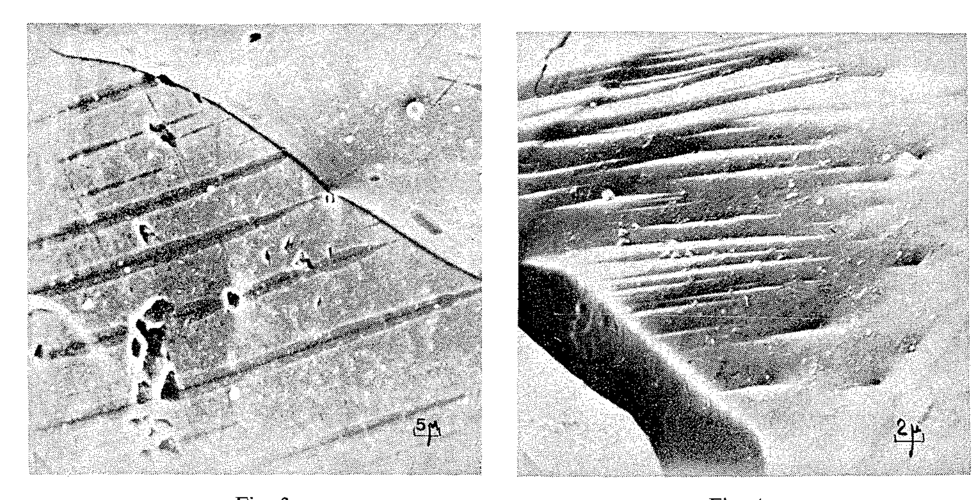


Fig. 3 Fig. 4

Fig. 3. — Attaques préférentielles de corrosion dans les plans de glissement.
Fig. 4. — Séparation des plans cristallographiques et attaques préférentielles.

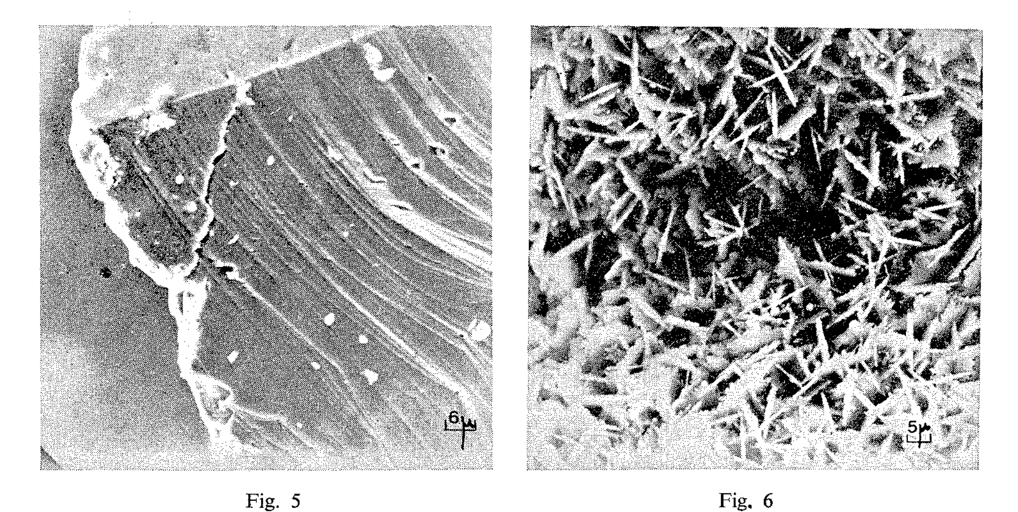


Fig. 5 Fig. 6

Fig. 5. — Aspect caractéristique de la rupture transgranulaire.
Fig. 6. — Aspect des films d'oxyde.

pour éliminer les défauts de surface. Les contraintes appliquées correspondent à la limite élastique conventionnelle et la méthode de charge utilisée est celle de la flexion en trois points. Le milieu utilisé est une solution ammoniacale préconcentrée à 0,1 M/l de cuivre et la température des essais est l'ambiante. La durée de l'essai, pour atteindre la rupture, varie de quelques heures à des centaines d'heures selon l'état de charge et l'alliage.

Les fissures ne sont observables qu'aux endroits où les contraintes atteignent leurs valeurs maximales; elles sont nombreuses sur la face en extension et rares sur la face en compression. A faible teneur en cuivre, la rupture est intergranulaire; une transition intergranulaire-transgranulaire est observée sur les cupro-aluminiums à 4 % en poids d'aluminium. Seuls les échantillons recouverts d'un film d'oxydes donnent lieu aux ruptures. La figure 1 montre des lignes de glissement sur les faces intergranulaires des grains (échantillon UA 4). On observe également des ruptures suivant les joints des grains et des amorces de piqûres dans les joints. Ces piqûres sont très nombreuses dans les régions où avancent les fissures (*fig.* 2). Dans les plans des lèvres de la fissure du joint de grain, on observe de nombreuses attaques préférentielles suivant les plans de glissement et se terminant à la surface du grain (*fig.* 3).

Sur cette même figure, au croisement des traces des plans de glissement, se forment des piqûres.

La figure 4 montre une séparation des plans cristallographiques et des attaques préférentielles longeant les plans de glissement. Sur les traces de ces plans de glissements, se forment de nombreuses piqûres de corrosion.

La figure 5 montre un aspect de la rupture transgranulaire. Il existe des piqûres sur les traces incurvées des plans de glissements. On peut également observer la configuration de la formation des films d'oxyde par ce moyen (*fig.* 6).

CONCLUSIONS. — Ces observations montrent qu'il existe un mode de rupture caractéristique pour les cupro-aluminiums, il semble que les attaques suivent de préférence les plans de glissements qui aboutissent à la surface sous forme de piqûres. Cette méthode peut être utilisée fructueusement avec la microscopie électronique pour déterminer le mécanisme de la corrosion sous tension.

(*) Séance du 13 octobre 1975.

(1) R. N. PARKINS, *Metal. Rev.*, 9, 1964, p. 201.
(2) *The Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys*, NATO, Brussels, 1971.
(3) A. JOSHI et D. F. STEIN, *Corrosion*, NACE, 28, 1972, p. 321.
(4) P. R. SWANN, *Corrosion*, NACE, 19, 1963, p. 102 t.

Laboratoire de Physique du Métal,
École Nationale Supérieure de Mécanique,
3, *rue du Maréchal Joffre,*
44041 *Nantes.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Analyse par résonance magnétique nucléaire d'une résine urée-formaldéhyde.* Note (*) de Mme **Brigitte Richard** et M. **Albert Gourdenne**, présentée par M. Georges Champetier.

La synthèse d'une résine urée-formaldéhyde en milieu basique est suivie par résonance magnétique nucléaire. La réticulation se fait grâce à des ponts éther résultant de la condensation de deux fonctions méthylol avec élimination d'eau.

Les résines urée-formaldéhyde (UF) ont été peu étudiées par résonance magnétique nucléaire. Kambanis et coll. [1] ont présenté des spectres de résines UF, dont la résolution insuffisante a limité l'interprétation.

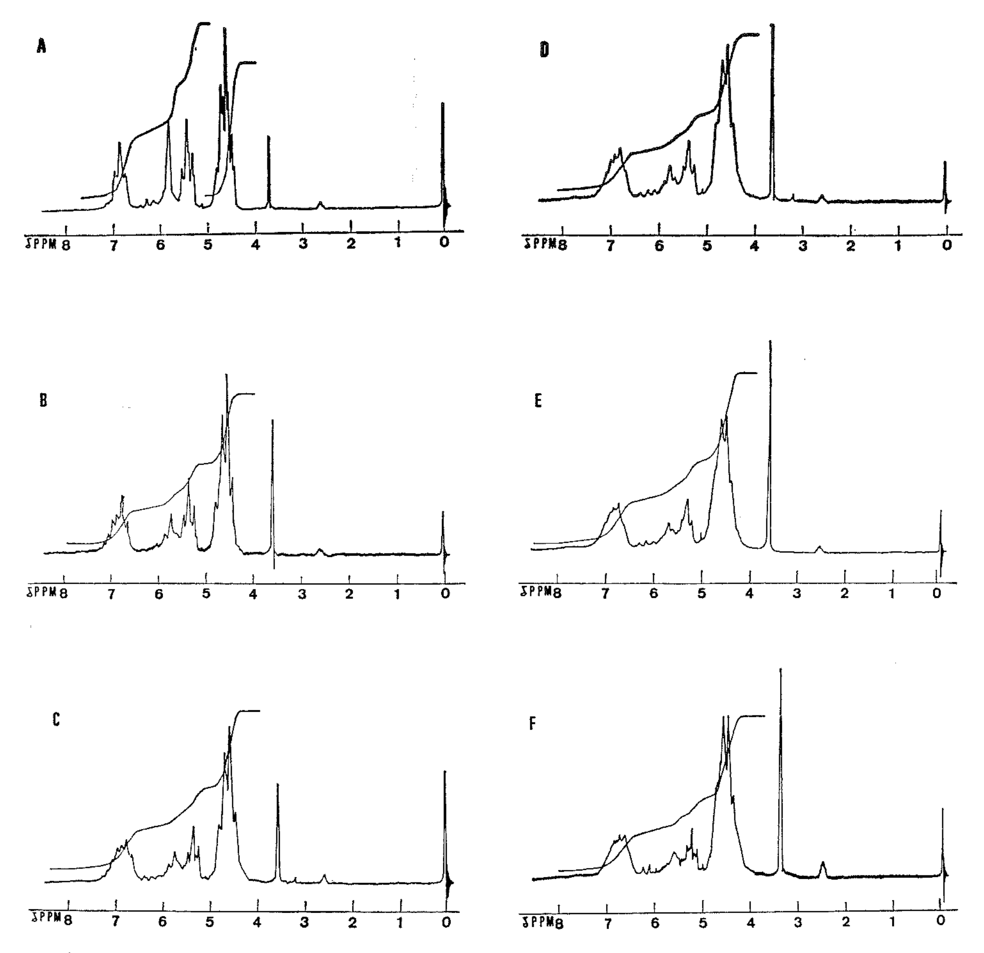


Fig. 1. — Spectres RMN correspondant aux prises d'essai A, B, C, D, E, F (référence : TMS).

Notre travail a pour but de suivre par RMN la synthèse d'un précondensat UF.

SYNTHÈSE. — Les condensats ont été obtenus par mélange direct de l'urée (U) et du formaldéhyde (F) en solution aqueuse à 30 % pour un rapport molaire (F)/(U) de 1,8. Le pH initial était 8,1. La température du milieu réactionnel a été élevée de 20°C — température de référence — à 90°C — température de réaction — en 32 mn.

Cinq prises d'essai A, B, C, D, E, ont été effectuées à partir d'une solution limpide :

Paramètre...........	A	B	C	D	E
Temps (mn).........	20	45	90	135	180
Température (°C)....	65	90	90	90	90
pH.................	7,15	6,5	6,5	6,5	6,5

séchées par lyophilisation et éthérifiées par le méthanol en milieu acide.

Une sixième prise — F — (240 mn, 90°C et pH 6,4) a été prélevée à l'hydrophobicité limite.

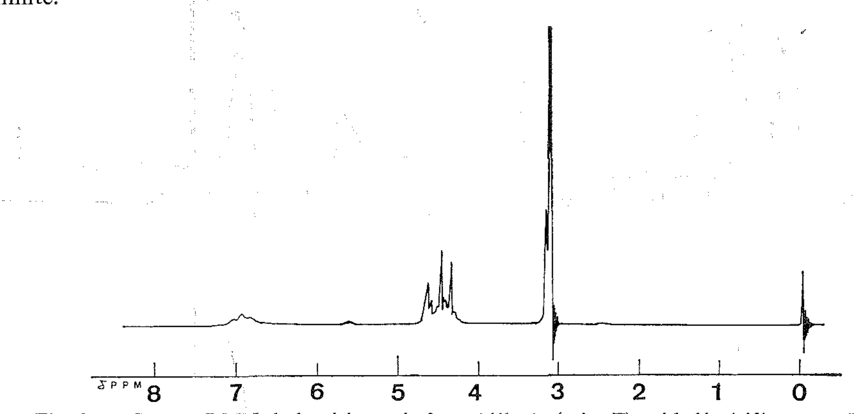


Fig. 2. — Spectre RMN de la résine urée-formaldéhyde (prise F) méthylée (référence : TMS).

ÉTUDE RMN. — L'étude RMN ^1H 60 MHz a été réalisée en solution dans le diméthylsulfoxyde (DMSO) deutérié, et les divers massifs que présentent les spectres (*fig.* 1) ont été attribués d'après les valeurs des déplacements chimiques (parties par million) des protons de la monométhylol urée et de la diméthylol urée ($-NH_2$: 5,5 — 5,8; $-NH-$: 6,6-6,9; $-CH_2OH$: 5,1-5,5; $-CH_2OH$: 4,3-4,7) [2].

La résolution diminue du premier au dernier spectre, c'est-à-dire avec l'augmentation des masses moléculaires. Les groupements $-NH_2$, $-OH$ et $-NH-$ sont présents dans toutes les résines. Quant aux protons méthylène, ils peuvent être de trois types :

$>N-CH_2-O-CH_2-N<$ (pont éther obtenu par élimination d'eau entre deux méthylols);

$>N-CH_2-N<$ (pont méthylène obtenu par élimination d'eau entre un méthylol et une fonction amine primaire ou secondaire);

$-CH_2-OH$ (fonction méthylol).

Les résines ne comportant aucun méthylène du type $>N-CH_2-N<$ [$\delta = 4,1.10^{-6}$ [3]], les protons $-CH_2-$ appartiennent aux fonctions méthylol qui sont déjà mises en

évidence par les hydroxyles et aux ponts éther. Compte tenu de l'allure générale des spectres, ils résonnent dans la même zone.

On peut définir un taux de réticulation comme le rapport du nombre de protons inclus dans les ponts éther au nombre total de protons des divers $-CH_2-$:

$$\frac{(-CH_2-O-CH_2-)+(-CH_2OH)-(-CH_2OH)}{(-CH_2-O-CH_2-)+(-CH_2OH)}.$$

Les valeurs de ce rapport calculées pour les six prises d'essai sont les suivantes : A : 0,09; B : 0,21; C : 0,35; D : 0,46; E : 0,49; F : 0,62.

Les spectres des résines méthylées ont tous l'allure présentée dans la figure 2. Ils mettent en évidence les points suivants :

– la réaction d'éthérification est complète;

– les groupements $-NH_2$ et $-NH-$ subsistent;

– le signal du $-CH_3$ ($\delta = 3{,}2.10^{-6}$) est multiple;

– la méthylation, en raison du nombre important de protons qu'elle apporte, rend moins précise l'exploitation de la courbe d'intégration dans les zones d'absorption des $-NH-$, $-NH_2$ et $-CH_2-$.

(*) Séance du 6 octobre 1975.

(1) S. M. Kambanis et R. C. Vasishth, *J. App. Pol. Sci.*, 15, 1971, p. 1911.

(2) B. Richard et A. Gourdenne, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 761.

(3) B. Richard et A. Gourdenne (à paraître).

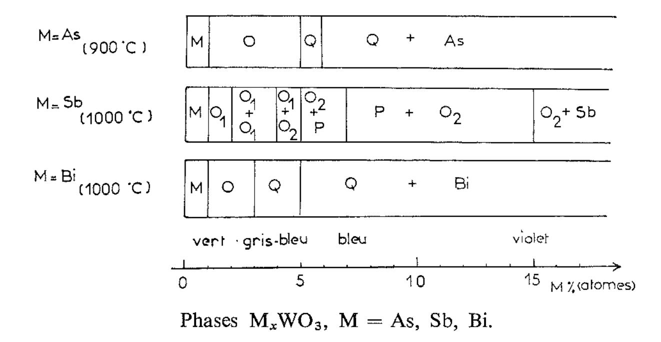
Laboratoire de Physicochimie des Hauts Polymères, École Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse,
118, *route de Narbonne,*
31077 *Toulouse Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Les bronzes de tungstène-arsenic et tungstène-bismuth.* Note (*) de MM. **Michel Parmentier** et **Charles Gleitzer**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'action sur WO_3 des vapeurs d'arsenic et de bismuth conduit à la caractérisation de phases d'insertion monocliniques, orthorhombiques et quadratiques. Il n'a pas été possible d'obtenir une phase cubique avec ces éléments.

Une étude précédente ayant montré l'existence d'une série de bronzes de tungstène-antimoine (1), nous avons étudié dans les mêmes conditions l'action de l'arsenic et du bismuth élémentaires sur le trioxyde WO_3.

La réaction se fait en 12 h en ampoule de silice scellée sous vide. Aux températures de traitement (voir *fig.*), l'arsenic et le bismuth réagissent à l'état de vapeur. C'est d'ailleurs



Phases M_xWO_3, M = As, Sb, Bi.

la pression de vapeur de l'arsenic qui limite le domaine de température exploré pour cet élément.

L'analyse radiocristallographique de produits obtenus en faisant varier le rapport métal/WO_3 conduit au redressement habituellement observé de la maille de WO_3 [(2) et (3)].

Toutefois, si l'on observe pour les deux éléments la succession des phases monocliniques, orthorhombiques et quadratiques, il n'a pas été possible de pousser plus loin l'introduction dans le réseau de WO_3 et d'obtenir une phase cubique.

Dès que l'on dépasse la phase quadratique, celle-ci apparaît en équilibre avec l'élément, comme l'indique la figure ci-dessus, dans laquelle nous mentionnons pour comparaison les résultats obtenus avec l'antimoine (phase perovskite puis surstructure orthorhombique $Sb_{0,15}WO_3$) :

Les indexations des phases orthorhombiques et quadratiques sont données dans les tableaux ci-dessous :

Conditions :

- Rayonnement CoK_α.
- Montage Guinier ∅ 240.
- Étalon interne : NaCl.

Des essais sous pression (50 bars d'arsenic) et sous pression hydrostatique pour le bismuth (4 kbars, 600°C) n'ont pas permis de dépasser la symétrie quadratique.

TABLEAU I

$As_{0,01}WO_3$ — Orthorhombique: $a = 7,361$ Å, $b = 7,494$ Å, $c = 3,848$ Å

h k l	d_{obs}	d_{calc}	I/I₀
0 0 1.....	3,841	3,848 0	100
0 2 0.....	3,743	3,747 0	95
2 0 0.....	3,681	3,680 5	100
1 2 0.....	3,335	3,339 3	5
1 1 1.....	3,102	3,103 9	20
0 2 1.....	2,694	2,684 5	40
2 0 1.....	2,660	2,659 8	30
2 2 0.....	2,624	2,625 7	50
1 2 1.....	2,525	2,522 0	2
2 2 1.....	2,168	2,168 9	30
3 2 0.....	2,055	2,052 7	2
1 3 1.....	2,014	2,015 2	2
0 0 2.....	1,924	1,924 0	20
0 4 0.....	1,873	1,873 5	20
4 0 0.....	1,840	1,840 3	25
3 2 1.....	1,813	1,811 1	10
1 1 2.....	1,805	1,806 6	10
0 2 2.....	1,713	1,711 6	5
2 0 2.....	1,706	1,705 1	5

$Bi_{0,01}WO_3$ — Orthorhombique: $a = 7,364$ Å, $b = 7,482$ Å, $c = 3,858$ Å

h k l	d_{obs}	d_{calc}	I/I₀
0 0 1.....	3,850	3,858 0	100
0 2 0.....	3,735	3,741 0	90
2 0 0.....	3,681	3,682 0	100
1 2 0.....	3,331	3,335 3	8
1 1 1.....	3,106	3,108 5	15
0 2 1.....	2,684	2,685 7	50
2 0 1.....	2,662	2,663 6	15
2 2 0.....	2,623	2,624 2	40
1 2 1.....	2,519	2,523 1	2
2 2 1.....	2,170	2,169 8	20
3 2 0.....	2,041	2,052 3	2
0 0 2.....	1,929	1,929 0	10
0 4 0.....	1,869	1,870 5	20
4 0 0.....	1,842	1,841 0	10
1 1 2.....	1,810	1,810 6	5
0 2 2.....	1,715	1,714 5	2
2 0 2.....	1,709	1,708 7	2
0 4 1.....	1,685	1,683 1	5
1 2 2.....	1,669	1,669 8	5

TABLEAU II

$Bi_{0,05}WO_3$ — Quadratique: $a = 5,298$ Å, $c = 3,888$ Å

h k l	d_{obs}	d_{calc}	I/I₀
0 0 1.....	3,891	3,888 0	40
1 1 0.....	3,746	3,746 3	100
1 0 1.....	3,132	3,134 5	15
1 1 1.....	2,699	2,697 7	60
2 0 0.....	2,651	2,649 0	40
2 0 1.....	2,189	2,189 2	15
2 1 1.....	2,022	2,023 3	5
0 0 2.....	1,942	1,944 0	5
2 2 0.....	1,872	1,873 1	20
1 0 2.....	1,824	1,825 0	10
1 1 2.....	1,725	1,725 5	10
2 2 1.....	1,687	1,687 5	10
3 1 0.....	1,675	1,675 4	10
3 0 1.....	1,607	1,607 9	<2

$As_{0,06}WO_3$ — Quadratique: $a = 5,291$ Å, $c = 3,863$ Å

h k l	d_{obs}	d_{calc}	I/I₀
0 0 1.....	3,854	3,862 6	35
1 1 0.....	3,732	3,741 3	100
1 0 1.....	3,115	3,119 7	20
1 1 1.....	2,687	2,687 4	50
2 0 0.....	2,642	2,645 5	20
2 0 1.....	2,182	2,182 7	12
2 1 1.....	2,017	2,017 7	2
0 0 2.....	1,934	1,931 3	2
2 2 0.....	1,869	1,870 7	10
1 0 2.....	1,817	1,814 2	5
1 1 2.....	1,719	1,716 1	5
2 2 1.....	1,684	1,683 6	2
3 1 0.....	1,670	1,673 2	2
2 0 2.....	1,561	1,559 9	2

Toutefois, un tel résultat n'est pas surprenant; d'autres métaux ont un comportement semblable : citons le mercure (4) pour lequel la phase la plus riche est orthorhombique.

Du point de vue physique, les deux phases quadratiques sont apparemment semi-conductrices. Compte tenu des résultats de l'étude des bronzes de tungstène-antimoine,

il est vraisemblable que ces produits correspondent à l'insertion limite des ions As^{3+} et Bi^{3+} dans le réseau de WO_3.

La raison pour laquelle seul Sb dans le groupe As, Sb, Bi, conduit à une phase cubique (et même à une surstructure de cette phase) ne paraît pas évidente; elle sera discutée ultérieurement (5).

(*) Séance du 29 septembre 1975.

(1) M. Parmentier, A. Courtois et C. Gleitzer, *Mat. Res. Bull.*, 10, 1975, p. 341.
(2) B. W. Brown et A. Banks, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 963.
(3) J.-P. Doumerc, *Thèse*, Bordeaux, 1974.
(4) T. Plaute, G. Demazeau, M. Pouchard et P. Hagenmuller, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 3301.
(5) M. Parmentier, *Thèse*, Nancy, 1976.

Laboratoire de Chimie du Solide
associé au C.N.R.S. n° 158,
Service de Chimie minérale A,
Université de Nancy I,
Case Officielle n° 140,
54037 *Nancy Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Influence de l'orientation préférentielle des spécimens sur la corrosion sous fatigue de l'acier maraging* (300). Note (*) de MM. **Edward Labib Ghali** et **Jacques Dumais**, présentée par M. Georges Chaudron.

Des essais de fatigue en présence d'air, d'azote gazeux, et d'une solution contenant 3,5 % en poids de chlorure de sodium ont été effectués sur l'acier maraging 18 % Ni type (300). Les spécimens dont l'orientation est longitudinale, par rapport aux contraintes appliquées, résistent mieux en valeurs absolues que ceux dont l'orientation est transversale. La résistance à la fatigue des spécimens orientés transversalement, est moins affectée par la solution de chlorure de sodium.

En corrosion sous fatigue, l'action conjuguée d'une contrainte cyclique et d'un environnement corrosif conduit à une rupture rapide de l'acier maraging (300), et son influence est notablement plus grande que la somme des actions de la corrosion et de la fatigue mécanique. On sait que le phénomène de corrosion dépend d'un grand nombre de facteurs

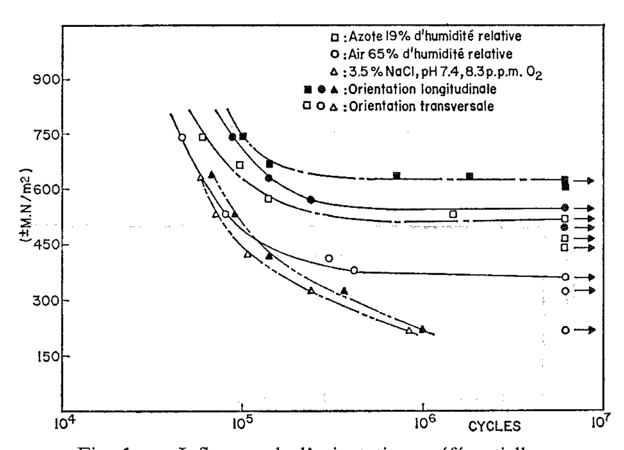


Fig. 1. — Influence de l'orientation préférentielle sur la résistance à la fatigue et à la corrosion sous fatigue de l'acier maraging (300).

qui interviennent en relation plus ou moins complexe les uns avec les autres [1]. Parmi ces facteurs, il en est un métallurgique qui jusqu'à maintenant a reçu très peu d'attention, c'est l'orientation préférentielle des spécimens par rapport aux contraintes appliquées pendant des essais de fatigue. Nous nous sommes donc demandé si ce facteur est déterminant en corrosion sous fatigue.

Après un traitement thermique de mise en solution pendant 1 h à 815°C, un second traitement thermique de vieillissement pendant 3 h à 482°C conduit au niveau de résistance mécanique recherché, c'est-à-dire 3 068 $M.N/m^2$ comme valeur de la limite élastique. Les spécimens sont ensuite soumis à la fatigue par contraintes cycliques complètement réversibles, avec une fréquence de 740 cycles/mn. Les spécimens sont orientés longitudinalement ou transversalement en fonction de la direction de laminage.

La figure 1 montre ainsi les courbes de fatigue obtenues en fonction de l'orientation préférentielle des spécimens, respectivement dans l'air contenant 65 % d'humidité relative,

dans l'azote gazeux contenant 19 % d'humidité relative et dans une solution aérée contenant 3,5 % en poids de chlorure de sodium à pH 7,4. On remarque sur cette figure que la résistance à la fatigue est plus grande lorsque les essais sont réalisés en présence d'azote. De plus, pour les deux environnements gazeux étudiés, les spécimens

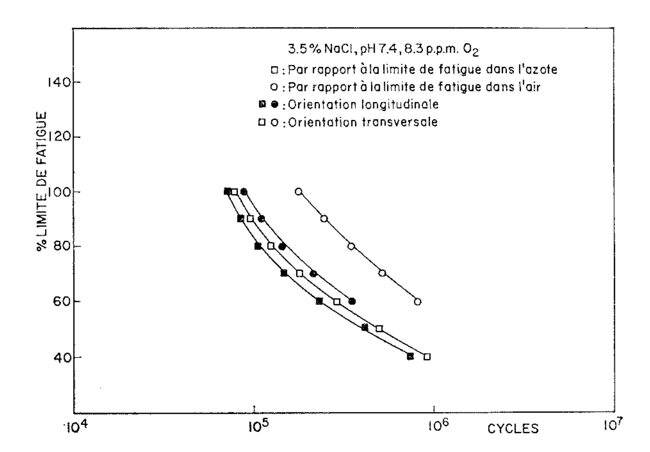


Fig. 2. — Courbes de fatigue calculées en fonction des pourcentages des contraintes imposées dans le milieu corrosif (3,5 % NaCl), par rapport aux limites de fatigue obtenues dans l'azote (19 % humidité relative) et dans l'air (65 % humidité relative).

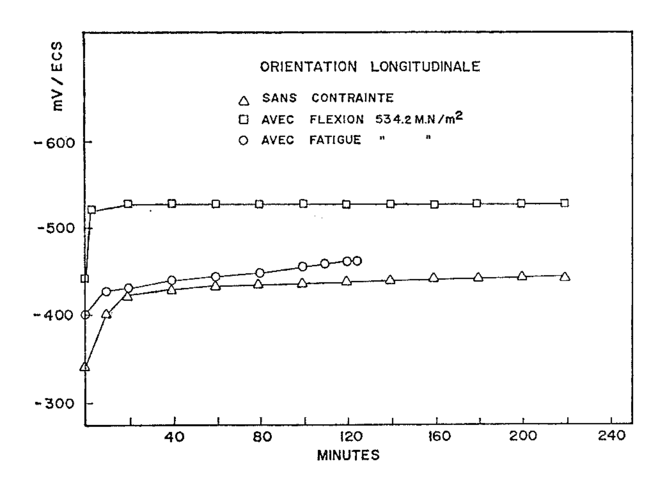


Fig. 3. — Influence des contraintes sur l'évolution du potentiel de dissolution de l'acier maraging (300) orienté longitudinalement (3,5 % NaCl, pH 7,4, $8{,}3 . 10^{-6}$ O_2).

orientés longitudinalement en fonction de la direction de laminage, résistent mieux à la fatigue.

Pendant la fatigue à l'air humide, il est connu que la propagation des fissures résulte en partie de l'adsorption d'oxygène et d'eau (2). Cette adsorption peut donc être ralentie en opérant en présence d'azote, et en diminuant ainsi l'action corrosive de l'air ambiant. Les résultats obtenus sont en accord avec ceux obtenus par Spitzig et Wei (3), à savoir que

l'effet de l'humidité dans le milieu ambiant est de promouvoir la croissance de la fracture dans l'acier maraging (300).

Les résultats montrent aussi que, contrairement à la fatigue dans l'air ou dans l'azote gazeux, une limite de fatigue n'est pas obtenue dans une solution contenant 3,5 % en poids de NaCl pH 7,4, indiquant par le fait même l'action importante de cette solution corrosive sur la résistance à la fatigue. De plus, même si dans ce milieu, la résistance à la corrosion sous fatigue est plus grande pour des spécimens orientés longitudinalement, on remarque toutefois que la résistance à la fatigue des spécimens orientés transversalement, est moins affectée par le milieu corrosif. Ainsi, en considérant pour chaque orientation des spécimens, les valeurs des contraintes relatives, c'est-à-dire les pourcentages des contraintes imposées

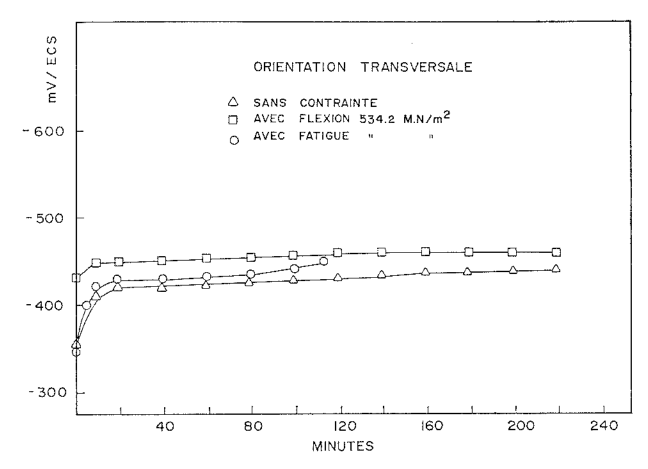


Fig. 4. — Influence des contraintes sur l'évolution du potentiel de dissolution de l'acier maraging (300) orienté transversalement (3,5 % NaCl, pH 7,4, $8{,}3.10^{-6}$ O_2).

dans le milieu de chlorure de sodium, par rapport aux limites de fatigue obtenues respectivement dans l'air et dans l'azote gazeux, l'effet de diminution de la résistance à la fatigue est plus important pour les spécimens avec l'orientation longitudinale (*fig.* 2).

Dans le but d'étudier l'influence des contraintes cycliques sur l'évolution du potentiel de dissolution, nous avons déterminé le potentiel de dissolution de l'acier maraging (300), sans contrainte externe, avec flexion, et avec fatigue. La figure 3 montre alors que lorsqu'un spécimen orienté longitudinalement est soumis à une contrainte en flexion de 534,2 M.N/m^2 le potentiel de dissolution devient plus actif de 80 mV comparativement au potentiel de dissolution obtenu sur l'acier sans contrainte externe. Par ailleurs, lorsque l'on impose la fatigue par contraintes cycliques en flexion $\pm$ 534,2 M.N/m^2, le potentiel de dissolution se déplace vers des valeurs moins actives comparativement à la condition sous flexion, mais plus actives en comparaison de la valeur du potentiel de dissolution obtenu sans contrainte.

La même tendance dans l'évolution du potentiel de dissolution a été remarquée pour des spécimens orientés transversalement, par contre cette tendance du potentiel vers des valeurs plus électronégatives, est moins prononcée comme on peut le constater sur la figure 4.

Ainsi sous contraintes statiques ou dynamiques, il en résulte une décroissance de la polarisation anodique de l'acier maraging (300), ([4]). Cette dépolarisation anodique étant plus

grande pour les spécimens orientés longitudinalement, l'effet corrosif pourrait être ainsi plus intense.

(*) Séance du 29 septembre 1975.

(1) P. J. E. FORSYTH, *The Physical Basis of Metal Fatigue*, American Elsevier Pub., New York, 1969.
(2) H. H. UHLIG, *Corrosion et Protection* (traduit par J. Voeltzel), Dunod, Paris, 1970.
(3) W. A. SPITZIG et R. P. WEI, *Engineering Fracture Mechanics*, 1, 1970, p. 719.
(4) U. R. EVANS et M. T. SIMARD, *Proc. Roy Soc.*, Ser. A, 188, n° 1014, 1947, p. 372.

Département des Sciences appliquées,
Université du Québec à Chicoutimi,
930 Est, *rue Jacques-Cartier,*
Chicoutimi, Québec, Canada.

CHIMIE MINÉRALE. — *Mailles cristallines de deux variétés des phases de formule* $Na_2M_4^{III}Ti_4O_{14}F_2$ *avec* M^{III} = Fe, Cr *et* Al. Note (*) de MM. **Michel Mayer, André de Roy** et **Roger Bouaziz**, présentée par M. Georges Champetier.

Les phases de formule $Na_2M_4^{III}Ti_4O_{14}F_2$ cristallisent sous deux formes. La variété monoclinique haute température a été isolée pour M^{III} = Fe, Cr et Al; la variété orthorhombique basse température n'apparaît que pour M^{III} = Fe et Cr. Les deux formes sont isotypes des phases $Na_2M_2^{II}Ti_6O_{14}F_2$.

Dans une Note précédente [1], des composés de formule $Na_2M_2^{II}Ti_6O_{14}F_2$ ont été synthétisés pour M^{II} = Mg, Co, Ni, Zn et Cu. Deux arrangements cristallins se manifestaient; l'un de maille orthorhombique, se rattachant à la hollandite stable à l'ambiance, l'autre de symétrie monoclinique, isotype du bronze $Na_xTi_4O_8$ avec le groupe d'espace C 2/*m*.

Déjà envisagée par d'autres auteurs [[2], [3]], l'introduction d'un métal trivalent a été réalisée au cours de ce travail; la substitution du titane (IV) par un métal (III) peut s'établir lors d'un remplacement partiel de l'oxygène par le fluor. Cette étude s'est limitée aux composés de formule $Na_2M_4^{III}Ti_4O_{14}F_2$; l'étendue, en concentration, des domaines de stabilité de ces phases est actuellement entreprise.

Les mélanges sont obtenus à partir de TiO_2 (anatase), de sesquioxyde M_2O_3 et de NaF en excès de manière à compenser les pertes en fluorure lors du traitement thermique. Le mélange est placé dans un creuset de platine muni d'un couvercle.

TABLEAU I

Forme monoclinique (haute température)

M^{III}	Fe		Cr		Al	
h k l	d_{obs}	d_{calc}	d_{obs}	d_{calc}	d_{obs}	d_{calc}
0 0 1.......	6,201 3	6,198 6	6,158 0	6,169 2	6,137 1	6,127 8
2 0 0.......	5,866 1	5,861 1	5,808 7	5,819 0	5,793 6	5,779 1
2 0 1.......	3,741 5	3,741 5	3,718 5	3,717 3	3,689 5	3,689 1
1 1 0.......	3,627 3	3,660 0	–	3,619 4	3,586 9	3,586 9
2 0 $\bar{2}$.......	3,154 0	3,152 5	3,138 8	3,138 5	3,122 7	3,121 1
0 0 2.......	3,099 3	3,099 3	3,084 6	3,084 6	3,063 9	3,063 9
4 0 $\bar{1}$.......	3,017 3	3,016 9	3,003 4	2,997 6	2,977 9	2,980 3
3 1 0.......	2,751 7	2,743 4	2,717 6	2,717 6	–	2,674 9
3 1 $\bar{1}$.......	2,727 2	2,727 2	2,703 2	2,703 3	2,686 7	2,683 4
0 0 3.......	2,065 5	2,066 2	2,056 1	2,056 4	2,038 5	2,042 6
6 0 $\bar{1}$.......	2,043 8	2,045 0	2,031 1	2,031 1	2,018 7	2,018 7

TABLEAU II

Forme monoclinique (haute température)

Métal M^{III}	Fe	Cr	Al	Métal M^{III}	Fe	Cr	Al
a (Å)......	12,272	12,189	12,114	β (Å).......	107,22	107,29	107,41
b (Å)......	3,853	3,808	3,773	Vol (Å³)....	293,1	286,4	280,1
c (Å)......	6,490	6,461	6,422	R (*a*, *b*, *c*, β).	0,001 2	0,000 44	0,000 80

Les phases orthorhombiques n'ont été isolées que dans le cas du fer et du chrome lors d'un recuit prolongé vers 1 050°C. L'excès de NaF est facilement éliminé par lavage à l'eau. Les phases, de symétrie monoclinique, stables au-dessus de 1 050°C, nécessitent un traitement à 1 150°C pendant 4 h suivi d'un refroidissement rapide.

Les paramètres cristallins des solides sont déterminés par indexation des diagrammes de diffraction de poudres après étalonnage par introduction de germanium. Les valeurs expérimentales sont affinées par minimalisation de la fonction définie par

$$R(a, b, c, \beta) = \frac{\sum \left| d^{-1}_{hkl\,(\mathrm{obs})} - d^{-1}_{hkl\,(\mathrm{calc})} \right|}{\sum d^{-1}_{hkl\,(\mathrm{obs})}}.$$

Par introduction de sesquioxyde de fer, de chrome ou d'aluminium, les critaux de symétrie monoclinique, stables à haute température ont été obtenus; les distances réticulaires et les paramètres sont consignés dans les tableaux I et II. Dans les tableaux III et IV sont rassemblés les résultats pour les formes orthorhombiques thermiquement moins stables.

TABLEAU III

Forme orthorhombique (basse température)

M^{III}	Fe		Cr	
h k l	d_{obs}	d_{calc}	d_{obs}	d_{calc}
1 0 1	7,167 5	7,177 0	7,166 5	7,156 8
2 0 0	5,682 7	5,678 8	–	5,688 1
2 0 1	4,833 2	4,841 0	4,843 7	4,839 1
2 0 2	3,589 8	3,588 5	3,578 4	3,578 4
3 0 1	3,500 8	3,504 3	3,506 5	3,506 3
1 0 3	2,977 9	2,978 7	2,962 9	2,963 0
4 0 0	2,839 4	2,839 4	2,842 9	2,844 1
2 0 3	2,712 0	2,712 0	2,701 4	2,700 9
1 1 2	2,444 0	2,444 0	2,414 9	2,414 9
3 0 3	2,392 5	2,392 3	2,382 7	2,385 6
2 1 2	2,287 2	2,290 1	2,266 2	2,266 6
5 0 2	2,038 5	2,039 3	–	2,039 7

TABLEAU IV

Forme orthorhombique (basse température)

Métal M^{III}	Fe	Cr
a (Å)	11,358	11,376
b (Å)	2,975	2,929
c (Å)	9,260	9,207
Vol. ($Å^3$)	312,8	306,8
R (*a*, *b*, *c*)	0,000 50	0,000 37

Dans les deux variétés, les variations des paramètres en fonction de la nature de l'ion trivalent restent faibles, mais mesurables. L'évolution observée sur les volumes réticulaires est en plein accord avec les valeurs attribuées aux rayons ioniques par Ahrens [4] et les volumes correspondant des oxydes M_2O_3 de la maille rhomboédrique (corindon).

Les deux formes de $Na_2M^{III}_4Ti_4O_{14}F_2$ présentent le même nombre de motifs par maille élémentaire (Z = 1); l'examen des volumes montre que la variété monoclinique est plus compacte, ceci peut expliquer le fait que la phase orthorhombique n'a pu être isolée dans le cas de l'aluminium.

Ces phases nouvelles sont susceptibles de présenter des propriétés magnétiques dues aux électrons célibataires des métaux trivalents. Une étude est en cours.

(*) Séance du 20 octobre 1975.

(1) C. Gicquel-Mayer, M. Mayer, G. Perez et R. Bouaziz, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 275.
(2) W. G. Mumme et A. F. Reid, *Acta Cryst.*, B 24, 1968, p. 625.
(3) G. Bayer et W. Hoffmann, *Z. Kristallogr.*, 121, 1965, p. 9 et *Amer. Min.*, 51, 1966, p. 511.
(4) L. H. Arhens, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2, 1952, p. 155.

Laboratoire de Chimie minérale structurale,
Faculté des Sciences et Techniques,
Université de Rouen,
6, *boulevard de Broglie,*
76130 *Mont-Saint-Aignan.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Un nouveau siliciure ternaire de niobium et fer :* $NbFeSi_2$. Note (*) de MM. **Jean Steinmetz**, **Jean-Marie Albrecht**, **Michel Zanne** et **Bernard Roques**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude, à 1 200°C, d'alliages Nb-Fe-Si riches en silicium, a montré l'existence d'un nouveau siliciure ternaire de formule $NbFeSi_2$.

Cette phase cristallise dans le système orthorhombique : $a = 7,576$ Å, $b = 9,733$ Å, $c = 8,689$ Å; trois groupes d'espace sont possibles : P *m m m*, P *m m* 2 et P 2 2 2.

$NbFeSi_2$, $TiFeSi_2$ et $TiMnSi_2$ sont probablement isotypes.

Le système Nb-Fe-Si a été d'abord étudié par H. J. Goldschmidt ([1]), qui a proposé un tracé du diagramme d'équilibre à 1 000°C tout en soulignant les difficultés rencontrées dans l'homogénéisation et l'identification de certains alliages.

Deux siliciures ternaires ont été décrits par la suite :

– le premier, qui avait été d'abord désigné par T_3 ([1]), appartient au groupe des phases E isotypes de TiNiSi ([2]);

– le second, mis en évidence par V. Ya. Markiv ([3]), a pour formule $Nb_4Fe_4Si_7$; c'est l'une des phases V étudiées par W. Jeitschko et coll. ([4]).

Une étude à 1 200°C, d'alliages relativement riches en silicium, nous a permis d'isoler une autre phase de formule $NbFeSi_2$.

Ce siliciure a été préparé à l'état divisé, par réaction des poudres élémentaires en présence d'iode ou de tétrachlorure de silicium. Des échantillons massifs ont été également obtenus par fusion puis recuit à 1 200°C, et leur composition a été contrôlée par micrographie et analyse à la microsonde électronique.

$NbFeSi_2$ est en équilibre avec les binaires $NbSi_2$ et FeSi, ainsi qu'avec le ternaire V-$Nb_4Fe_4Si_7$; il ne subit aucune transformation lors d'un refroidissement lent jusqu'à la température ambiante.

N'ayant pas réussi à le cristalliser par transport chimique, nous l'avons étudié par microdiffraction électronique.

Le dépouillement des clichés montre une symétrie orthorhombique avec les paramètres :

$$a = 7,64 \text{ Å}, \qquad b = 9,80 \text{ Å}, \qquad c = 8,62 \text{ Å}.$$

Aucune extinction due au mode de réseau n'étant visible, il s'agit d'un réseau primitif. La classe de symétrie d'orientation est donc : P *m m m*, P *m m* 2 ou P 2 2 2.

Les paramètres ont été affinés par une méthode de moindres carrés, en utilisant les distances réticulaires mesurées sur un cliché de poudre. Les valeurs ainsi obtenues sont

$$a = 7,576 \pm 0,005 \text{ Å}, \qquad b = 9,733 \pm 0,005 \text{ Å}, \qquad c = 8,689 \pm 0,005 \text{ Å}.$$

Le tableau regroupe les distances réticulaires observées et calculées ainsi que leurs intensités relatives.

TABLEAU

$NbFeSi_2$: *Distances réticulaires calculées et observées*

h k l	d_{calc}	d_{obs}	I_{obs}
0 1 0	9,733 0	–	–
0 0 1	8,689 0	–	–
1 0 0	7,576 0	–	–
0 1 1	6,481 8	–	–
1 1 0	5,978 4	–	–
1 0 1	5,710 3	–	–
1 1 1	4,925 2	–	–
0 2 0	4,866 5	–	–
0 0 2	4,344 5	–	–
0 2 1	4,245 9	–	–
1 2 0	4,094 5	–	–
0 1 2	3,967 2	–	–
2 0 0	3,788 0	3,789	m
1 0 2	3,768 8	–	–
1 2 1	3,703 9	–	–
2 1 0	3,530 1	–	–
1 1 2	3,514 5	–	–
2 0 1	3,472 4	–	–
2 1 1	3,270 5	–	–
0 3 0	3,244 3	3,252	m
0 2 2	3,240 9		
0 3 1	3,039 4	–	–
2 2 0	2,989 2		
1 3 0	2,982 4	2,982	m
1 2 2	2,979 7		
0 0 3	2,896 3	–	–
2 0 2	2,855 1	–	–
2 2 1	2,826 6	–	–
1 3 1	2,820 8	–	–
0 1 3	2,776 0	2,777	m
2 1 2	2,739 7	–	–
1 0 3	2,705 4	–	–
1 1 3	2,606 6	–	–
0 3 2	2,599 5	2,587	f
3 0 0	2,525 3	2,529	f
0 2 3	2,488 9	–	–
2 3 0	2,464 1	–	–
2 2 2	2,462 6	2,459	f
1 3 2	2,458 8		
3 1 0	2,444 4	–	–
0 4 0	2,433 2	–	–
3 0 1	2,425 0	–	–
2 3 1	2,370 6	–	–
1 2 3	2,364 6	–	–
3 1 1	2,353 1	–	–
0 4 1	2,343 1	2,328	m
1 4 0	2,316 7		
2 0 3	2,300 8	–	–
3 2 0	2,241 5		
2 1 3	2,239 1	2,241	FF
1 4 1	2,238 5		
3 0 2	2,183 3	–	–
0 0 4	2,172 2	2,173	f
3 2 1	2,170 5		
0 3 3	2,160 6	2,154	m
2 3 2	2,143 3	2,140	F
3 1 2	2,130 3	–	–
0 4 2	2,123 0	2,125	m
0 1 4	2,120 1	–	–
1 0 4	2,088 1	–	–
2 2 3	2,080 1	2,079	tf
1 3 3	2,077 8		
2 4 0	2,047 3		
1 4 2	2,044 2	2,040	m
1 1 4	2,041 7		
2 4 1	1,992 7	2,004	m
3 2 2	1,992 0		
0 2 4	1,983 6	–	–
0 5 0	1,946 6	1,939	f
3 3 1	1,942 4		
1 2 4	1,918 9	–	–
3 0 3	1,903 4	–	–
0 5 1	1,899 5	1,894	m
4 0 0	1,894 0		
1 5 0	1,885 4	–	–
2 0 4	1,884 4	–	–
2 3 3	1,876 8	1,874	f
3 1 3	1,868 0	–	–
0 4 3	1,863 0	–	–
4 1 0	1,859 1	–	–
2 4 2	1,851 9		
4 0 1	1,850 5	1,847	f
2 1 4	1,850 0		
1 5 1	1,842 5		
4 1 1	1,818 0	–	–
3 3 2	1,811 3	–	–
1 4 3	1,809 1	–	–
0 3 4	1,805 0	–	–
0 5 2	1,776 4	1,776	tf
3 2 3	1,772 7		
4 2 0	1,765 0	–	–
2 2 4	1,757 3	–	–
1 3 4	1,755 9	–	–
3 4 0	1,752 2	–	–
0 0 5	1,737 8		
4 0 2	1,736 2		
2 5 0	1,731 4	1,732	tf
4 2 1	1,729 7		
1 5 2	1,729 5		
3 4 1	1,717 6		
0 1 5	1,710 7	1,714	f
4 1 2	1,709 2		

La comparaison avec d'autres siliciures ternaires ayant la même formule générale $TT'Si_2$ montre une étroite relation de maille entre $NbFeSi_2$ et les phases $TiFeSi_2$ et $TiMnSi_2$ étudiées par V. Ya. Markiv et coll. [(5), (6)]. Ces dernières ont en effet une structure orthorhombique avec des paramètres voisins de ceux de $NbSi_2$:

– $TiFeSi_2$: $a = 7{,}64$ Å, $b = 9{,}53$ Å, $c = 8{,}56$ Å

– $TiMnSi_2$: $a = 6{,}92$ Å, $b = 9{,}54$ Å, $c = 8{,}64$ Å.

De plus, les groupes d'espace proposés sont également : $P\,m\,m\,m$, $P\,m\,m\,2$ et $P\,2\,2\,2$.

Nous avons étendu l'étude aux systèmes ternaires : Nb-Mn-Si, Nb-Co-Si, Ta-Fe-Si et Ta-Co-Si, mais nous n'y avons trouvé aucun siliciure isotype.

$TiFeSi_2$ devrait mieux se prêter que $NbFeSi_2$ à un transport chimique par réaction avec l'iode. Nous essayons actuellement de le cristalliser suivant ce procédé, en vue de déterminer sa structure.

(*) Séance du 29 septembre 1975.

(1) H. J. Goldschmidt, *J. Iron Steel Inst.*, 194, 1960, p. 169.

(2) F. X. Spiegel, D. Bardos et P. A. Beck, *Trans. Met. Soc. A.I.M.E.*, 227, 1963, p. 575.

(3) V. Ya. Markiv, *Acta Cryst.*, 21 A, 1966, p. 84.

(4) W. Jeitschko, A. G. Jordan et P. A. Beck, *Trans. Met. Soc. A.I.M.E.*, 245, 1969, p. 335.

(5) V. Ya. Markiv, L. A. Lysenko et E. I. Gladyshevsky, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Mater*; 2, 1966, p. 1980.

(6) V. Ya. Markiv, E. I. Gladyshevsky, R. V. Skolozdra et P. I. Kripyakevich, *Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR*, Ser. A 29, (3), 1967, p. 266.

Laboratoire de Chimie du Solide,
associé au C.N.R.S. n° 158,
Service de Chimie minérale B,
Case officielle n° 140,
54037 *Nancy Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. – *Etude de la complexation de germylènes.* Note (*)
de MM. **Pierre Rivière**, **Jacques Satgé** et Mme **Annie Castel**, présentée par M. Henri Normant.

Les germylènes PhGeY (Y = halogène, RO, RS) forment avec les bases dures (éthers, amines, amides) des complexes assez stables dont la stœchiométrie a pu être établie.

Certains germylènes très polymérisables comme Ph_2Ge, R_2Ge, PhGeR, PhGeH peuvent ainsi être stabilisés et utilisés dans leur état monomère sous forme complexée.

Les stabilités relatives de ces complexes permettent une évaluation et un classement de l'électrophilie et de la dureté « acide » du centre germanié.

Les complexes obtenus montrent une réactivité différente vis-à-vis du diméthylbutadiène et du diméthyldisulfure en accord avec leur caractère électrophile relatif.

Les dihalogénogermylènes GeX_2 qui présentent une forte activité électrophile forment avec divers nucléophiles (éther, diméthylsulfoxyde, amines, bases aromatiques azotées, phosphines, etc.), des complexes stables de stœchiométrie très voisine de 1/1 [([1]) à ([4])].

Nous avons pour notre part entrepris l'étude de la complexation des espèces divalentes mixtes PhGeY (Y = halogène, RO, RS, H, Me) et symétriques Ph_2Ge, R_2Ge. Ces germylènes donnent avec les solvants nucléophiles (éthers, amides, amines) des complexes dont la stœchiométrie dépend de la nature de l'espèce divalente (*cf.* tableau I).

Les germylènes hautement polymérisables tels que Ph_2Ge, PhGeMe, Et_2Ge ont été préparés par déchlorhydratation des chlorohydrogermanes correspondants. En présence de pyridine on observe la formation de complexes de stœchiométrie voisine de 1/1 (tableau I).

$$\mathrm{RR'Ge(H)Cl} + 2\,C_5H_5N \rightarrow C_5H_5N,\,HCl + \mathrm{RR'Ge},\,C_5H_5N$$

(R = Ph; R′ = Ph, H, Me), (R = R′ = Et)

TABLEAU I

Stœchiométrie des complexes, >Ge, C_5H_5N

Complexes	F (°C)	RMN
$GeCl_2$, C_5H_5N	115	([2])
1,08 GeF_2, C_5H_5N	115-120	(**)
1,94 PhGeF, C_5H_5N	152-154	δ CH_2N = 8,18.10^{-6} (m)
2,10 PhGeCl, C_5H_5N	133-140	δ CH_2N = 8,20.10^{-6} (m)
1,45 PhGeBr, C_5H_5N	140 Dec.	(**)
2,20 PhGeI, C_5H_5N	105 Dec.	(**)
Ph_2Ge, C_5H_5N	(*)	δ CH_2N = 8,40.10^{-6} (m)
PhGeH, C_5H_5N	(*)	δ Ge–H = 4,75.10^{-6} (s); δ CH_2N = 8,50.10^{-6} (m)
PhGeMe, C_5H_5N	(*)	δ CH_2N = 8,45.10^{-6} (m); δ GeMe = 0,65.10^{-6} (s)
Et_2Ge, C_5H_5N	(*)	δ CH_2N = 8,55.10^{-6} (m)

(*) Stabilisés à l'état monomère à T° ambiante et utilisés *in situ*.

(**) Insolubles dans les solvants usuels.

Les germylènes mixtes PhGeY (Y = halogène, RO, RS) [(1), (5)] conduisent par contre à des mélanges de germylènes, germylgermylènes et polygermylgermylènes compléxés.

L'absence de liaison Ge – Ge (en infrarouge) dans les germylènes PhGeY utilisés permet de penser que ces composés polymétallés se forment par insertions successives du germylène PhGeY sur les liaisons Ge – Y [(1), (5), (6)] des complexes préformés.

$$PhGeY + \begin{matrix} Ph \\ Y \end{matrix}\!\!>\!Ge,\ N \rightarrow PhY_2Ge-\overset{\displaystyle Ph}{\overset{|}{Ge}},\ N,\ etc.$$

Nous donnons à titre d'exemple la composition du complexe 2.10 PhGeCl, C_5H_5N (formule établie à partir de l'analyse pondérale)

$$PhGeCl,\ C_5H_5N\,(42\,\%)\ \frac{m}{e} = 261\text{-}269;$$

$$PhCl_2Ge-Ge(Ph),\ C_5H_5N\,(26\,\%)\ \frac{m}{e} = 443\text{-}459;$$

$$PhCl_2Ge-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{Ge}}(Ph)-\underset{\displaystyle Ph}{\underset{|}{Ge}},\ C_5H_5N\,(18\,\%)\ \frac{m}{e} = 625\text{-}649;$$

$$(PhCl_2Ge)_2Ge(Ph)-Ge(Ph),\ C_5H_5N\,(\simeq 14\,\%)$$

Les pourcentages ont été déterminés par CPV après méthylation du mélange réactionnel (MeMgBr). Les trois premiers composants ont pu être caractérisés en spectrométrie de masse.

La stabilité relative et décroissante des complexes dans les séries suivantes, avec un même nucléophile (I) et (II) ou en fonction du nucléophile utilisé (III) permet de conclure à une stabilité croissante des complexes avec le caractère « dur » du centre acide germanié et le caractère « dur » de la base (7).

(I) $X_2Ge,\ N > PhGeX,\ N > Ph_2Ge,\ N$ (X = halogène),

(II) $PhFGe,\ N > PhClGe,\ N > PhBrGe,\ N > PhIGe,\ N,$

(III) $\underset{(A)}{PhYGe,\ C_5H_5N} > \underset{(B)}{PhYGe,\ HCONMe_2} > \underset{(C)}{PhYGe,\ C_4H_8O_2} \rightleftarrows PhYGe + C_4H_8O_2$

(Y = halogène, RO ou RS)

Pour Y = Cl :

(A) F 133-140°C;

(B) stable à 30°C, $\delta\underset{\overset{\|}{O}}{HC} = 7{,}75.10^{-6}$ (s), $\delta NMe_2 = 2{,}40$ et $2{,}12.10^{-6}$ (s) (C_6D_6) $\nu_{C=O} = 1\,666\ cm^{-1}$ (nujol);

(C) instable à 20-30°C, $\delta C_4H_8O_2$ libre $= 3{,}56.10^{-6}$, $\delta C_4H_8O_2$ complexé $= 3{,}68.10^{-6}$ (– 5°C dans CCl_4).

Comparativement aux carbènes qui donnent des associations stables avec les bases molles (oléfines, CO) et peuvent être considérés comme des acides mous (8) les germylènes

et principalement les halogénogermylènes qui forment des complexes stables avec les bases dures peuvent être considérés comme des centres « acides » plus durs.

Cette dureté, due à l'effet symbiotique des centres durs (halogènes) autour du germanium, présenterait un caractère décroissant dans la série GeX_2, PhGeX, PhGeR, GeR_2. Les germylènes PhGeR et GeR_2 (R = alkyl) pouvant être considérés comme relativement « mous ».

Les duretés relatives du centre acide germanié dans les germylènes halogénés permettent notamment d'expliquer la variation de stabilité dans les associations intermoléculaires entre les espèces divalentes halogénées PhGeX en l'absence de solvant nucléophile [1].

PhGeF ≫ PhGeCl > PhGeBr > PhGeI

L'association la plus stable étant observée entre le germanium dur et l'halogène le plus dur.

Les complexes germaniés obtenus ont été confrontés d'une part avec le diméthylbutadiène et d'autre part avec le diméthyldisulfure.

Dans le cas du diméthylbutadiène, nous avons observé une réactivité décroissante des germylènes complexés dans la série X_2Ge, N > PhGeX, N > PhGeR, N (X = halogène, R = Ph, H, Me) correspondant à une électrophilie décroissante de ces espèces divalentes. Ces réactions conduisent par cycloaddition du germylène sur le diène à des germacyclopentènes [1] (tableau II).

TABLEAU II

Réactions des germylènes complexés avec le diméthylbutadiène et le diméthyldisulfure

Complexe	Diméthylbutadiène (6 h à 130°C)	Diméthyldisulfure (3 h à 100°C)	
2,10 PhGeCl, C_5H_5N....	52 % (1)	PhClGe $(SMe)_2$ 38 %	É 67°C/0,01, $n_D^{20} = 1,610\,4$, δSMe = $1,94.10^{-6}$ (s) (C_6D_6)
Ph_2Ge, C_5H_5N..........		Ph_2Ge $(SMe)_2$ 70 %	[11]
PhGeH, C_5H_5N.........	8 % (1)	PhGe $(SMe)_3$ 64 %	[11]
PhGeMe, C_5H_5N........	2 % (10)	PhMeGe $(SMe)_2$ 26 %	É 142°C/10, $n_D^{20} = 1,605\,0$, δSMe = $1,94.10^{-6}$ (s), δGeMe = $0,72.10^{-6}$ (s) (C_6D_6)
Et_2Ge, C_5H_5N..........	–	Et_2 Ge $(SMe)_2$ 62 %	É 68°C/0,8, $n_D = 1,542\,2$ [12]

La réactivité de ces mêmes complexes vis-à-vis du diméthyldisulfure est inversée PhGeR > PhGeX > X_2Ge.

Ces réactions d'addition oxydante d'espèces divalentes sur la liaison soufre-soufre déjà observées avec les dérivés de l'étain II ([9]) permettent la caractérisation des germylènes peu électrophiles et conduisent à des méthylthiogermanes diversement substitués (tableau II).

$$\rangle Ge, N + CH_3-S-S-CH_3 \rightarrow \rangle Ge\langle^{SMe}_{SMe} + N$$

(*) Séance du 29 septembre 1975.

([1]) J. Satgé, M. Massol et P. Rivière, *J. Organometal. Chem.*, 56, 1973, p. 1 et références citées.

([2]) O. M. Nefedov et Coll., *Angew. Chem.*, 78, 1966, p. 1039; *Inter. ed.*, 5, 1966, p. 1021; *Izv. Akad. Nauk. S. S. S. R. Otdel. Khim. Nauk.*, 1973, p. 2824 et 1975, p. 812.

([3]) P. Jutzi, H. J. Hoffmann et K. H. Wyes, *J. Organometal Chem.*, 81, 1974, p. 341; *Angew. Chem. Int. ed.*, 12, 1973, p. 1002.

([4]) W. W. Du Mont et H. Schumann, *J. Organometal Chem.*, 85, 1975, C 45.

([5]) P. Rivière, J. Satgé, G. Dousse, M. Rivière-Baudet et C. Couret, *J. Organometal. Chem.*, 72, 1974, p. 339.

([6]) J. Satgé, P. Rivière et A. Boy, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 1309.

([7]) R. G. Pearson, *J. Chem. Ed.*, 45, 1968, p. 581.

([8]) J. Seyden-Penne, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3871 et références citées.

([9]) K. D. Bos, E. J. Bulten et J. G. Noltes, *J. Organometal Chem.*, 67, 1974, C 13.

([10]) P. Rivière, J. Satgé et D. Soula, *J. Organometal Chem.*, 72, 1974, p. 329.

([11]) P. Rivière, G. Dousse et J. Satgé, *Syn. React, inorg. metal-org. chem.*, 4, 1974, p. 281.

([12]) G. Dousse et J. Satgé, Résultats non publiés.

Laboratoire de Chimie des Organominéraux,
Université Paul-Sabatier,
118, *route de Narbonne,*
31400 *Toulouse.*

ERRATUM

—

(*Comptes rendus* du 8 septembre 1975)

Note présentée le 7 juillet 1975, de M. *Pierre Vallet*, Sur les propriétés thermodynamiques de la wüstite solide au-dessus de 911°C :

Page 292 (5[e] ligne) (1[re] ligne du tableau I), *au lieu de*

a_i b_i c_i d_i

lire

a_i c_i b_i d_i

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mesure par résonance magnétique nucléaire de la vitesse de conversion ortho-para dans l'hydrogène liquide, au contact d'un catalyseur alumine-nickel; influence de la diffusion moléculaire.* Note (*) de MM. **Jacky Tourneur**, **André-Pierre Legrand** et **Daniel Marchand**, présentée par M. René Lucas.

Le signal de résonance magnétique nucléaire de l'orthohydrogène permet de faire une mesure directe de la vitesse de conversion, dans le liquide au contact d'un catalyseur. L'étude d'une alumine-nickel, de 60 m²/g de surface à 20 K, par cette méthode, a permis de distinguer le liquide intergranulaire du liquide libre et de montrer que le processus est contrôlé par la diffusion moléculaire.

INTRODUCTION. — L'étude de la conversion ortho-para de l'hydrogène moléculaire a repris un certain intérêt depuis quelque temps [(1) à (5)]. En particulier le besoin de rendre plus directe la méthode de mesure, amène à utiliser la résonance magnétique nucléaire de l'orthohydrogène. Ceci permet de faire la mesure dans le réacteur et non à l'extérieur comme cela est généralement fait, notamment à la température où l'hydrogène est liquide (6).

DESCRIPTION EXPÉRIMENTALE. PROPRIÉTÉS DU CATALYSEUR. — Nous avons utilisé essentiellement un catalyseur alumine-nickel obtenu par coprécipitation, produit par la Société « La Grande Paroisse », qui est du type de ceux utilisés dans les liquéfacteurs. Sa concentration est de 5,9 ± 0,1 % en poids de nickel élément. Il est normalement fourni sous forme de grains de 1 à 4 mm, qui peuvent être aisément broyés et tamisés. Les échantillons sont dégazés sous un vide de 10^{-6} mmHg, pendant 12 h, à environ 500 K, dans un tube en pyrex, et ensuite constamment manipulés sous vide. La surface mesurée par l'hydrogène à 20,4 K est d'environ 60 m²/g. L'examen de la dispersion du nickel dans l'échantillon à la sonde électronique montre qu'elle est assez uniforme avec cependant un léger accroissement de concentration sur le bord des grains. Un examen E.S.C.A. indique plutôt la présence de l'ion Ni^{2+}.

La susceptibilité magnétique statique mesurée dans la gamme 80 à 4 K, fait apparaître un comportement de Curie, ce qui est à rapprocher d'autres études sur des catalyseurs semblables (7). L'étude par résonance paramagnétique électronique du catalyseur fait apparaître deux raies principales que l'on a pu attribuer en utilisant un hamiltonien de spin (8) à symétrie axiale avec un facteur de décomposition en champ nul D, à l'ion Ni^{2+}. L'ajustement avec une seule valeur de D n'est pas possible rigoureusement, ce qui indique une dispersion des environnements de l'ion dans l'échantillon.

Le spectromètre de résonance magnétique est de type autodyne à 14 Mcs, modulée en fréquence [(9), (10)].

Le réacteur, qui se trouve dans un cryostat de type classique (azote-hydrogène), est essentiellement constitué du tube contenant l'échantillon (diamètre extérieur 15 mm). Ce tube dans sa partie inférieure est entouré de la bobine de résonance (*fig.* 1) et est isolé du bain d'hydrogène liquide par une « chemise » d'hélium gazeux. Une mesure s'effectue de la manière suivante : après préparation de l'échantillon, l'installation reliant

celui-ci à l'hydrogène gazeux est pompée pendant 15 h jusqu'à un vide dynamique d'environ 10^{-6} mmHg (Technologie inox). Les dewars sont remplis. Un volume de 10 l. TPN d'hydrogène gazeux est liquéfié sur le catalyseur (1 mn), et le signal d'absorption peut alors être étudié en fonction du temps. La quantité importante de liquide obtenue est telle que celui-ci surmonte largement le catalyseur.

Résultats expérimentaux. — Dans ces mesures de concentration relative d'orthohydrogène liquide au contact du catalyseur, plusieurs paramètres macroscopiques doivent être contrôlés car ils ont beaucoup d'influence :

— la taille moyenne des grains qui conditionne le volume intergranulaire et la vitesse de pénétration du liquide;

— le positionnement relatif échantillon-bobine dans la zone de sensibilité doit être mesuré (*fig.* 1).

Nous examinerons ici le cas le plus complet où la granulométrie est de 0,3 à 1 mm (suffisamment grosse pour que le liquide pénètre vite comparativement à la conversion),

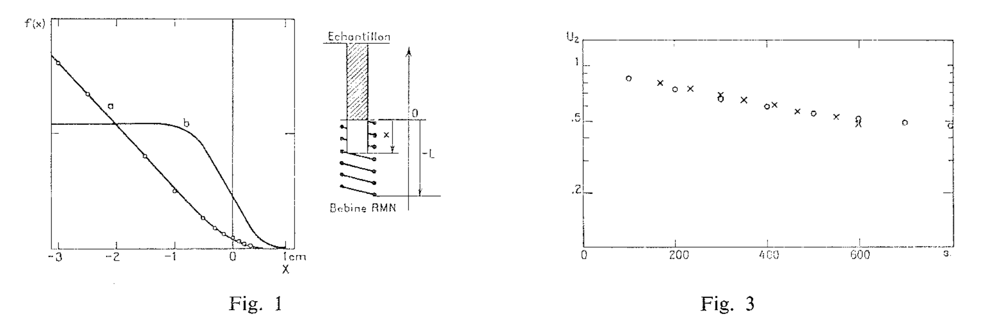


Fig. 1

Fig. 3

Fig. 1. — (*a*) intensité du signal de résonance magnétique en unité arbitraire, en fonction de la position relative de l'échantillon dans la bobine; (*b*) dérivée $f(x)$ de cette courbe.

Fig. 3. — Comparaison entre l'intensité du signal nucléaire de l'orthohydrogène mesuré expérimentalement U_2 ($\times$) et les points calculés numériquement ($\circ$).

et où le catalyseur remplit exactement la bobine de telle sorte que celle-ci par l'intermédiaire du spectromètre nous informe sur l'évolution simultanée du liquide intergranulaire et du liquide libre. Après la phase de liquéfaction et de mouillage du catalyseur, le signal évolue au cours du temps comme l'indique la figure 2. Il est donc essentiellement constitué d'une raie large d'environ 3 kcs décalée de 2,5 kcs en fréquence plus élevée par rapport à une raie relativement fine. Cette décomposition peut se justifier par déplacement de l'échantillon dans la bobine; la raie large peut être alors attribuée au liquide intergranulaire (l'hydrogène adsorbé ne représentant que 2 % environ du liquide intergranulaire) et la raie fine au liquide libre. Par soustraction d'un signal par rapport à l'autre, on peut en déduire les évolutions dans le temps des signaux ([10]). On observe une évolution sensiblement exponentielle de la raie large de constante de temps τ d'environ 59 s dans le début de la conversion. Après ce temps la raie fine étant mesurable, son évolution s'effectue aussi exponentiellement avec une constante de temps d'environ 1 380 s, la raie large décroissant très lentement.

INTERPRÉTATION. — *Largeur de raie et déplacement.* — L'élargissement et le déplacement vers les fréquences élevées sont à rapprocher d'observations faites sur substances diamagnétiques [(11), (12)]. Cependant dans notre cas, les effets sont beaucoup plus importants.

A basse température, compte tenu essentiellement de la susceptibilité du catalyseur ($\chi \simeq 2.10^{-5}$ C.G.S.) nous prévoyons un déplacement de fréquence de résonance par rapport à celle du liquide surmontant immédiatement le catalyseur :

$$\Delta\nu = \gamma \times \frac{4\pi}{3} \times \chi B_0 = +1{,}4 \text{ kcs},$$

où B_0 est le champ magnétique appliqué.

En ce qui concerne l'élargissement, Drain (13) en a calculé un ordre de grandeur, pour un empilement compact de sphères :

$$\Delta\nu' \simeq \gamma \times 3 \times \chi B_0 \simeq 1 \text{ kcs}.$$

Les valeurs trouvées sont donc du bon ordre de grandeur des valeurs expérimentales.

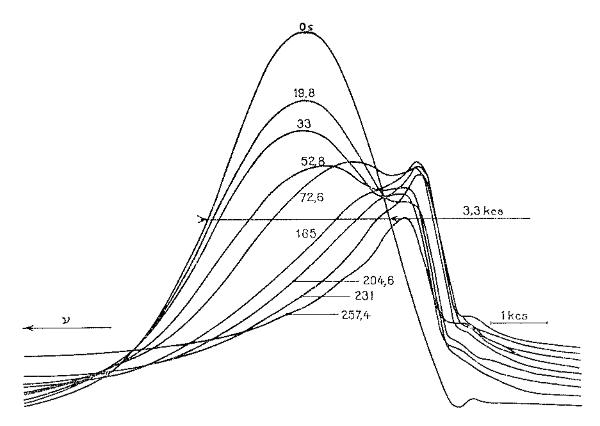


Fig. 2. — Signal d'absorption de l'orthohydrogène en fonction du temps (indiqué en secondes).

Cinétique — En utilisant un modèle de diffusion moléculaire, la conversion ortho-para dans le liquide intergranulaire étant supposée du premier ordre (échange rapide avec le liquide adsorbé) et le milieu semi-infini (modèle à 1 dimension), on calcule les concentrations C_1 et C_2 en ortho-hydrogène, respectivement dans le catalyseur et le liquide libre.

La solution est

$$C_1(x, t) = \frac{1}{\pi}\int_0^t \frac{\exp(-(x^2/4D\tau) - K\tau)}{\sqrt{(t-\tau)\tau}}\, d\tau + e^{-Kt}.\theta\left(\frac{|x|}{2\sqrt{Dt}}\right),$$

$$C_2(x, t) = \frac{1}{\pi}\int_0^t \frac{\exp(-(x^2/4D(t-\tau)) - K\tau)}{\sqrt{(t-\tau)\tau}}\, d\tau + \theta\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right),$$

où $D \simeq 10^{-4}$ cm^2/s (14), $K = 1/\tau$ et θ = fonction erreur.

On peut alors interpréter les différentes phases observées :

— la première phase d'évolution de la raie large s'obtient en calculant l'intensité du signal :

$$U_1(t) \propto \int_{-L}^{0} C_1(x, t) . f(x) \, dx,$$

L : longueur de la bobine; $f(x)$ (*fig.* 1), pour un temps court ($t \leqq 100$ s), comme $K \simeq 0,02$ et si $|x| \geqq 0,3$ cm, cette expression est sensiblement :

$$U_1(t) \propto e^{-Kt} \int_{-L}^{0} f(x) \, dx,$$

ce qui montre le caractère exponentiel observé;

— dans la phase suivante la décroissance de la raie large est beaucoup plus lente;

— pour la raie fine, nous avons :

$$U_2(t) \propto \int_{0}^{\infty} C_2(x, t) f(x) \, dx,$$

ce qui rend bien compte de l'évolution observée (*fig.* 3).

CONCLUSION. — Dans le cas d'un catalyseur paramagnétique, la résonance magnétique nucléaire de l'orthohydrogène souligne le rôle très important de la diffusion moléculaire qui contrôle la réaction.

Bien que la présence d'un champ magnétique puisse influencer la vitesse de conversion dans certains cas [(4), (5)], nous pensons que la méthode pourrait cependant être utilisée en faisant varier le champ appliqué, compte tenu de l'intensité des signaux observés. Dans le cas d'un catalyseur paramagnétique, cette influence ne semble pas cependant s'exercer (1).

(*) Séance du 6 octobre 1975.

(1) E. ILISCA et A. P. LEGRAND, *Phys. Rev.*, B, 5, n° 12, 1972, p. 4994.
(2) E. ILISCA et E. GALLAIS, *Phys. Rev.*, B, 6, n° 7, 1972, p. 2858.
(3) K. G. PETZINGER et D. J. SCALAPINO, *Phys. Rev.*, B, 8, n° 1, 1973, p. 266.
(4) P. W. SELWOOD, *J. Catal.*, 19, 1970, p. 353.
(5) P. W. SELWOOD, *J. Catal.*, 22, 1971, p. 123.
(6) C. M. CUNNINGHAM et H. J. JOHNSTON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 2377.
(7) G. T. RYMER, J. M. BRIDGES et J. R. TOMLINSO, *J. Phys. Chem.*, 65, 1961, p. 2152.
(8) S. A. MARCHALL, T. T. KIKUCHI et A. R. REINBERG, *Phys. Rev.*, 125, 1962, p. 453.
(9) G. BERTRAND, *Thèse Doctorat d'État*, Paris, 1968, C.N.R.S., cote AO 2688.
(10) J. TOURNEUR, *Thèse 3e Cycle*, Paris, 1972, C.N.R.S., cote T 33750.
(11) J. R. ZIMMERMAN et M. R. FOSTER, *J. Phys. Chem.*, 62, 1958, p. 1157.
(12) S. GRADSZTAJN, J. CONARD et R. BENOIT, *J. Phys. Chem. Solids*, 31, 1970, p. 1121.
(13) L. H. DRAIN, *Proc. Phys. Soc.*, 80, 1962, p. 1380.
(14) W. P. A. HASS, G. SEIDEL et N. J. POULIS, *Physica*, 26, 1960, p. 834.

Laboratoire de Physique quantique,
École Supérieure de Physique et de Chimie,
10, *rue Vauquelin,*
75231 *Paris Cedex* 05.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Application de la théorie des fonctions de plusieurs variables à l'interprétation cinétique des résultats de thermoanalyse en régime non isotherme.* Note (*) de MM. **Claude Comel**, **Alain Fèvre** et **Michel Murat**, présentée par M. Georges Champetier.

La vitesse d'une réaction en régime non isotherme dépend d'un facteur supplémentaire, le régime de montée en température.

Nombreux sont les travaux qui ont été consacrés à l'interprétation cinétique des données de l'analyse thermique différentielle et de la thermogravimétrie en régime non isotherme, par exemple ceux de Kissinger ([1]), Borchardt et Daniels ([2]), Piloyan et Novikova ([3])... plus récemment Zsako ([4]), Satava et Skvara ([5]), Gyulai et Greenhow ([6])...

Tous ces travaux font appel à la notion de vitesse de chauffe que nous convenons de définir comme étant égale à la dérivée première totale T' de la température T par rapport au temps t.

Nous admettrons qu'à tout instant la température du milieu réactionnel est bien définie et la même en tout point, même lorsqu'elle varie en fonction du temps.

Les travaux cités plus haut reposent sur l'écriture suivante de la vitesse v de réaction :

$$v = \frac{dx}{dt} = k(\mathrm{T})f(x), \tag{1}$$

dans laquelle x est le taux de conversion que nous n'avons pas besoin de définir ici plus précisément.

Montrons que cette écriture est incorrecte, si on tient compte de l'influence de la vitesse de chauffe sur la cinétique de la réaction.

En effet, en régime non isotherme, il n'y a aucune raison d'exclure *a priori* l'intervention de T' comme paramètre cinétique supplémentaire.

Les trois variables t, T, T' ne sont pas indépendantes, mais liées par la relation de définition $T' = dT/dt$. La situation est la même qu'en mécanique classique, où la connaissance du mouvement d'un point matériel suppose non seulement celle de ses coordonnées mais encore celle de leur variation en fonction du temps.

La différentielle totale de la fonction $x(t, \mathrm{T}, \mathrm{T}')$, qui dépend de l'évolution du système ([7]), s'écrit :

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_{\mathrm{TT}'} dt + \left(\frac{\partial x}{\partial \mathrm{T}}\right)_{t\mathrm{T}'} d\mathrm{T} + \left(\frac{\partial x}{\partial \mathrm{T}'}\right)_{t\mathrm{T}} d\mathrm{T}' \tag{2}$$

et la vitesse v de la réaction en montée linéaire de température, c'est-à-dire pour $\mathrm{T}' = \Phi$ constant, est :

$$v = \frac{dx}{dt} = \left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_{\mathrm{T}\Phi} + \Phi\left(\frac{\partial x}{\partial \mathrm{T}}\right)_{t\Phi}. \tag{3}$$

Pour $\Phi = 0$ on doit avoir l'expression de la vitesse en régime isotherme à la température $T = T_0$:

$$v = \left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_{T_0 \Phi} = k(T_0) f(x).$$

Lorsque $\Phi \neq 0$, les dérivés partielles qui interviennent dans (3) ne sont pas nulles et chacune d'elles dépend de deux des trois variables t, T et Φ. Ce résultat général se vérifie sur l'exemple de la fonction :

$$x = (1+\Phi)\, t \exp\left(-\frac{1}{T}\right). \tag{4}$$

La vitesse (ou tout autre fonction de x qui peut lui être substituée, telle que $dg(x)/dx = [1/f(x)] . dx/dt$) fait nécessairement apparaître les paramètres t, T et Φ.

C. Q. F. D.

Il en est *a fortiori* de même, comme le montre l'équation (2) lorsque T′ dépend du temps.

En restant dans le cas particulier ou T′ est constant et égal à Φ, montrons que la substitution de Φ en fonction de T et t dans l'expression de x conduit de même à rejeter l'équation (1) en tant qu'expression de la vitesse de réaction en régime non isotherme.

Remplaçons en effet Φ par $(T-T_0)/t$ dans (4), on obtient :

$$x = [t+(T-T_0)] \exp\left(-\frac{1}{T}\right),$$

dont la dérivée totale par rapport au temps

$$\frac{dx}{dt} = \left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_T dt + \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_t \Phi, \tag{5}$$

fait nécessairement apparaître les paramètres t et T.

Il est alors manifeste qu'on ne peut identifier les dérivées partielles $(\partial x/\partial t)_{T\Phi}$ et $(\partial x/\partial t)_T$ sauf pour $\Phi = 0$.

C'est donc seulement lorsqu'on tend vers le régime isotherme que se justifie la rela ion de Prime ([8]) :

$$\frac{dx}{dt} = A\left(1+\frac{E\Phi t}{RT^2}\right) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(x).$$

Dans l'équation (5), le second terme du membre de droite traduit un « effet d'entraînement » de la réaction qui dépend de la vitesse de chauffe.

En conséquence, il résulte que l' « énergie d'activation » déterminée en régime non isotherme à partir de l'équation (1) doit nécessairement dépendre de la vitesse de chauffe, et c'est ce que montre un certain nombre de travaux expérimentaux [([9]), ([10])].

Il faut noter également que le fait d'opérer à des valeurs croissantes de Φ rend de moins en moins plausible l'hypothèse initiale d'isothermicité instantanée du grain. La diffusion de chaleur devient alors prépondérante, ce qui fausse complètement les déterminations cinétiques tirées de l'équation (1) [([11]), ([12])].

En conclusion, s'il ne faut pas être aussi pessimiste que Felder et Stahel [13] vis-à-vis de l'exploitation cinétique des données de la thermonalyse, force est de reconnaître avec Garn [14] qu'un effort tout particulier de modélisation du problème doit à l'heure actuelle être fait à partir de toutes les données existantes, tant expérimentales que théoriques, en association avec des tentatives d'exploitation des données expérimentales au moyen de formules empiriques.

Nous nous réservons de montrer ultérieurement l'application de ces idées à des cas concrets.

(*) Séance du 20 octobre 1975.

(1) H. E. Kissinger, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 57, 1956, p. 217.
(2) H. J. Borchardt et F. Daniel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 41.
(3) G. O. Piloyan et O. S. Navikova, *Nature*, 212, 1966, p. 1229.
(4) J. Zsako, *J. Phys. Chem.*, 72, 1968, p. 2406.
(5) V. Satava et F. Skavara, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 52, 1969, p. 591.
(6) G. Gyulai et E. J. Greenhow, *Talenta*, 21, 19 74, p. 131.
(7) J. Sestak et J. Kratochvil, *J. Thermal Anal.*, 5, 1973, p. 193.
(8) R. B. Prime dans R. S. Porter et J. F. Johnson, *Anal. Calor.*, 2, 1970, p. 201, Plenum Press, New York.
(9) R. N. Rogers et L. C. Smith, *Anal. Chem.*, 39, 1967, p. 1024.
(10) J. Zsako, C. Varhelyi et E. Kekedy, *Proceed. of Fourth ICTA*, Budapest, 1, 1974, p. 177.
(11) J. R. MacCallum et J. Tanner, *Nature*, 225, 1970, p. 1127.
(12) B. Claudel, *Thèse*, Lyon, 1962.
(13) R. M. Felder et E. P. Stahel, *Nature*, 228, 1970, p. 1085.
(14) P. D. Garn, *J. Thermal Anal.*, 7, 1975, p. 475.

M. M. et A. F. :
Laboratoire de Chimie appliquée
de l'I. N. S. A. de Lyon,
20, avenue Albert-Einstein,
69621 Villeurbanne;

C. C. :
Laboratoire de Cinétique et Génie chimique
de l'I. N. S. A. de Lyon

et

U. E. R. de Chimie-Biochimie
de l'Université Claude-Bernard,
Lyon I,
6900 Lyon.

CHIMIE DES SOLIDES. — *Étude par effet Mössbauer du fluoronitrure de fer* $Fe_4N_3F_3$. Note (*) de MM. **Francis Menil, Michel Pezat** et **Bernard Tanguy**, présentée par M. Henri Moureu.

Le désordre anionique et la nature des liaisons ont été mis en évidence dans le fluoronitrure $Fe_4N_3F_3$ par spectroscopie Mössbauer.

L'étude par effet Mössbauer d'un fluoronitrure inédit $Fe_4N_3F_3$ récemment isolé au laboratoire ([1]) était susceptible d'apporter des informations complémentaires relatives aux propriétés cristallographiques et magnétiques de ce composé ([10]).

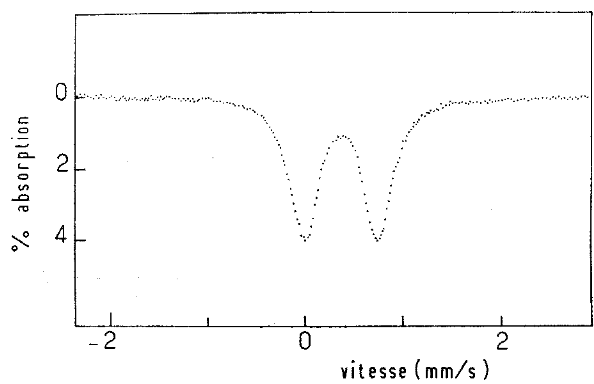


Fig. 1. — Spectre Mössbauer de $Fe_4N_3F_3$ à 293 K.

Les spectres Mössbauer ont été obtenus au moyen d'un spectromètre « Elscint » fonctionnant selon le mode multi-échelle. La source était le ^{57}Co dans une matrice de palladium. Nous avons utilisé un échantillon contenant 10 mg Fe/cm^2, concentration pour laquelle le fer élémentaire donne une largeur de raie à mi-hauteur de 0,24 mm/s. Un cryostat à température variable « L'Air Liquide et Philips » a permis d'obtenir des températures comprises entre 4,2 et 293 K. Les paramètres Mössbauer ont été déterminés à l'aide d'un affinement sur ordinateur par la méthode des moindres carrés.

Le spectre de $Fe_4N_3F_3$ à 293 K est représenté sur la figure 1, ses paramètres sont donnés dans le tableau I.

TABLEAU I

Paramètres Mössbauer de $Fe_4N_3F_3$ *à* 293 K

([a]) δ (mm/s)	([b]) Δ (mm/s)	([c]) Γ (mm/s)
$0,384 \pm 0,010$	$0,745 \pm 0,010$	$0,33 \pm 0,01$

([a]) δ, déplacement chimique relatif au fer élémentaire à 293 K.
([b]) Δ, éclatement quadripolaire.
([c]) Γ, largeur de raie à mi-hauteur.

Les valeurs du déplacement chimique et de l'éclatement quadripolaire sont caractéristiques de l'ion Fe^{3+} à spin fort. Cependant la valeur du déplacement chimique de 0,38 mm/s est sensiblement plus faible que celles observées habituellement pour le fer en coordinence 6 dans les fluorures [(2), (3), (4)]. Cette différence peut être attribuée à la présence des liaisons Fe—N dont le caractère covalent est beaucoup plus marqué que celui des liaisons Fe—F.

Ce type de spectre paramagnétique est observé jusqu'à 113 ± 3 K, température en-dessous de laquelle les interactions magnétiques hyperfines se combinent aux interactions quadripolaires pour donner un spectre plus complexe. Cette température d'ordre magnétique est en bon accord avec la température de Néel de 110 ± 5 K déduite de la variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique (1).

Le spectre à 4,2 K représenté sur la figure 2 est constitué de deux structures Zeeman relatives aux deux sites cristallographiques (24 *d*) et (8 *b*) occupés par les atomes de fer

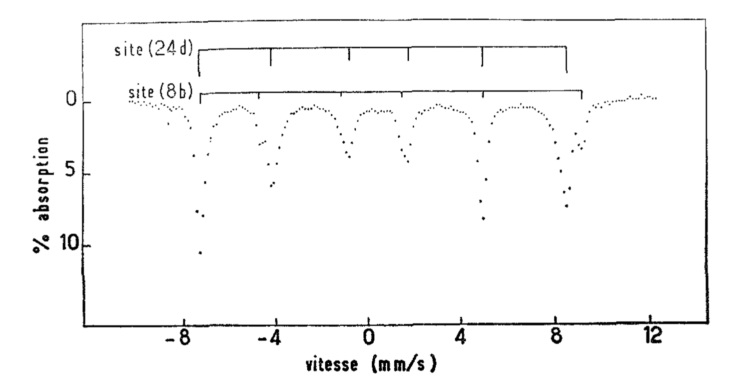


Fig. 2. — Spectre Mössbauer de $Fe_4N_3F_3$ à 4,2 K.

dans la structure de type bixbyite adoptée par $Fe_4N_3F_3$ (5). Les intensités des raies correspondantes de chaque sextuplet sont, aux erreurs statistiques près, dans le rapport 3. Ce résultat est en bon accord avec la structure cristallographique et permet d'attribuer le sextuplet le plus intense au fer situé dans le site (24 *d*) et l'autre à celui situé en (8 *b*). Les paramètres sont données dans le tableau II.

TABLEAU II

Paramètres Mössbauer de $Fe_4N_3F_3$ *à* 4,2 K

	(a) δ (mm/s)	(b) H (kOe)	(c) Γ (mm/s)
Site (24 *d*).........	0,51 ± 0,02	475 ± 10	0,5 ± 0,1
Site (8 *b*)...........	0,54 ± 0,02	505 ± 10	0,5 ± 0,1

(a) δ, déplacement chimique relatif au fer élémentaire à 293 K.
(b) H, champ hyperfin.
(c) Γ, largeur de raie à mi-hauteur.

La valeur du champ hyperfin à saturation dans les composés ferriques à spin fort donne une bonne indication du degré de covalence des liaisons (6). Les valeurs relatives à $Fe_4N_3F_3$ sont nettement inférieures à celles observées dans les fluorures ferriques qui sont généralement supérieures à 550 kOe. Ce résultat traduit, comme la valeur du déplacement chimique à 293 K, une covalence marquée des liaisons fer-coordinat.

Les largeurs à mi-hauteur des raies de résonnance ont une valeur sensiblement double de celle observée avec le fer élémentaire pour une même concentration en Fe/cm^2, ce qui laisse supposer un désordre entre atomes de fluor et d'azote dans le réseau anionique.

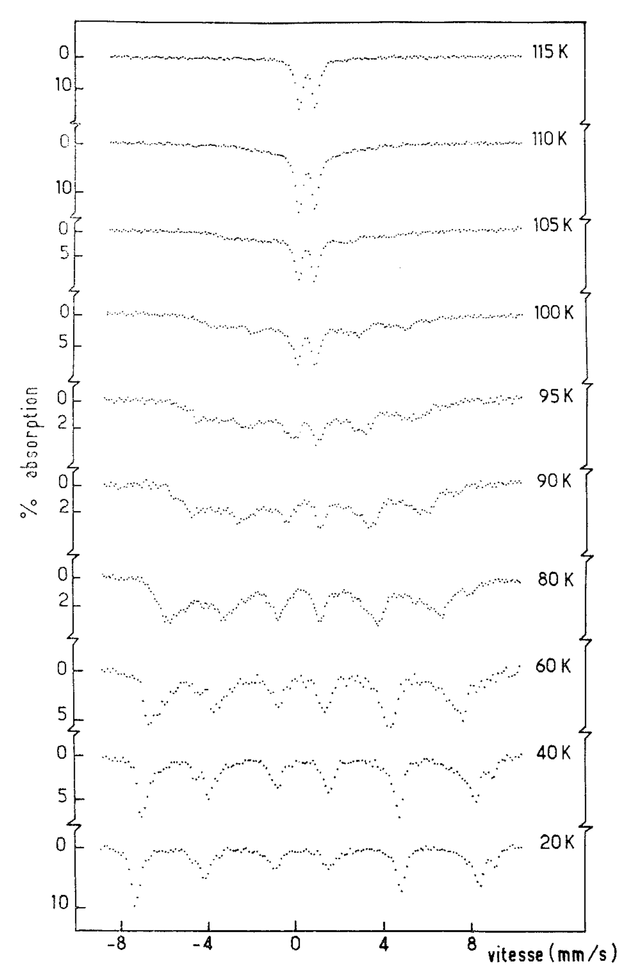


Fig. 3. — Spectres Mössbauer de $Fe_4N_3F_3$ à diverses températures montrant l'influence des phénomènes de relaxation.

Dans les spectres à température plus élevée apparaît un autre facteur d'élargissement des raies lié aux phénomènes de relaxation (*fig.* 3). L'élargissement des raies est d'autant plus important que la température est plus proche de la température de Néel. Par ailleurs le doublet paramagnétique se superpose au spectre magnétique jusqu'à une vingtaine de degrés environ au-dessous de T_N. Ce comportement inhabituel a déjà été observé pour un certain nombre de composés antiferromagnétiques du fer trivalent [(7), (8), (9)], il implique la présence d'effets de relaxation électronique ou de clusters superparamagnétiques.

(*) Séance du 29 septembre 1975.

(1) B. Tanguy, M. Pezat, A. Wold et J. Portier, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 1347.
(2) G. K. Wertheim, H. J. Guggenheim et D. N. E. Buchanan, *Phys. Rev.*, 169, 1968, p. 465.
(3) N. N. Greenwood, F. Menil et A. Tressaud, *J. Solid State Chem.*, 5, 1972, p. 402.
(4) M. Eibschütz, H. J. Guggenheim, L. Holmes et J. L. Bernstein, *Solid State Commun.*, 11, 1972, p. 457.
(5) R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, Wiley and Sons, New York, 2, 1964, p. 2.
(6) N. N. Greenwood et T. C. Gibb, *Mössbauer Spectroscopy*, Chapman et Hall, London, 1971.
(7) J. P. Stampfel, W. T. Oasterhuis et B. Window, *Phys. Rev.*, (B), 8, 1973, p. 4371.
(8) S. C. Bhargava et P. K. Iyengar, *J. Phys. Colloq.*, 35, 1974, C 6-669.
(9) J. K. Srivastava et R. P. Sharma, *J. Phys. Colloq.*, 35, 1974, C 6-664.
(10) Ce travail a été effectué dans le cadre d'un contrat C.N.R.S.-N.S.F. avec la Brown University, Providence, R.I., U.S.A.

Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S.,
Université de Bordeaux I,
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence.*

PHYSIQUE DES MÉTAUX. — « *Étude structurale de l'influence d'éléments interstitiels carbone et hydrogène dans des alliages fer nickel.* Note (*) de M. **Jacques Galland**, Mlle **Catherine Dagbert**, Mme **Ludmila Hyspecka**, MM. **Pierre Azou** et **Paul Bastien**, Membre de l'Académie.

La pénétration cathodique de l'hydrogène dans une austénite instable fer-nickel-carbone provoque une transformation martensitique. Si l'alliage étudié présente une structure de martensite aciculaire, une microfissuration du métal apparaît. Un revenu de la martensite conduit à la précipitation de carbures qui peuvent être détectés également sur les courbes de polarisation anodique de l'alliage.

INTRODUCTION. — Lorsque de l'hydrogène est introduit dans des alliages fer-nickel-carbone, on observe plusieurs effets sur la transformation martensitique de ces alliages : d'une part il stabilise l'austénite en diminuant la température M_s ([1]), mais d'autre part pour de très fortes concentrations il induit une transformation martensitique accompagnée d'une fissuration ([2]). Une étude récente a permis également d'observer les cinétiques de désorption d'hydrogène entre — 20 et + 750° en fonction de la structure du métal et des caractéristiques d'hydrogénation cathodique, afin d'en déduire des informations sur les états énergétiques de l'hydrogène dans le métal ([3]).

La présente Note a pour but de compléter les résultats précédents au moyen d'une étude micrographique précise et de l'analyse des courbes de polarisation anodique de l'alliage dans l'acide sulfurique 6 N.

TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE. — L'alliage (0,38 % C; 23,39 % Ni, le reste : Fe) a subi un traitement thermique préalable consistant en une double austénitisation à différentes températures 850, 1 000, 1 100° pendant 2 h, avec trempes intermédiaires et finales à l'eau, ce qui conduit à une structure austénitique homogène; les dimensions moyennes des grains d'austénite ainsi traitée sont respectivement de 43, 77 et 114 µm ([3]).

L'étude métallographique des alliages est faite dans les conditions suivantes :

– hydrogénation cathodique de l'austénite,

– hydrogénation cathodique de l'austénite + trempe 30 mn à – 196° (+ revenu éventuellement),

– trempe 30 mn à – 196° + hydrogénation cathodique de la martensite (+ revenu éventuellement).

L'étude électrochimique des courbes de polarisation anodique a été effectuée dans les états suivants :

– austénite (+ revenu éventuellement),

– austénite + trempe 30 mn à – 196° (+ revenu éventuellement).

Pour cette dernière étude, nous avons comparé l'alliage Fe-Ni-C à un alliage Fe-Ni sans carbone (31 % Ni) conduisant à la formation d'une austénite et d'une martensite aciculaire de mêmes morphologies pour les deux alliages.

Dans les deux cas en l'absence d'hydrogène, la température M_s est de – 35°.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — 1° *Formation de martensite au cours du chargement cathodique.* — Dans une étude précédente ([2]) nous avons mis en évidence la formation de martensite et de fissures dans une zone de quelques dizaines de microns au voisinage

de la surface de chargement cathodique sous des conditions très sévères de pénétration d'hydrogène, en particulier en présence de poisons.

Nous avons pu compléter cette étude en observant une nouvelle forme de martensite se développant dans les bandes de glissement de l'austénite après 120 h d'hydrogénation cathodique sous 20mA/cm^2, en l'absence de poisons. Cette martensite se présente sous forme de succession de très fines plaquettes, trop petites pour être résolues par microscopie optique (*fig.* 1). Une telle forme de martensite a déjà été observée par T. Erturk et J. C. Shyne lors d'une déformation plastique limitée de l'austénite dans une gamme de température comprise entre 0 et 100° ([4]).

2° *Fissuration au cours de la transformation martensitique.* — Lorsque la transformation martensitique s'effectue sur une austénite hydrogénée, le pourcentage d'austénite résiduelle est plus important (environ 15 % au lieu de 5 %) et l'on observe également une succession de microfissures aux impacts des aiguilles de martensite, phénomène typique d'un processus de transformation martensitique suivi d'un vieillissement en présence d'une forte concentration en interstitiels carbone et hydrogène (*fig.* 2).

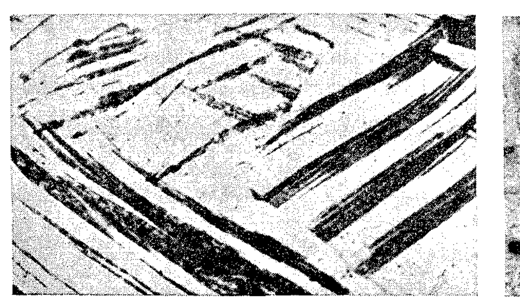


Fig. 1

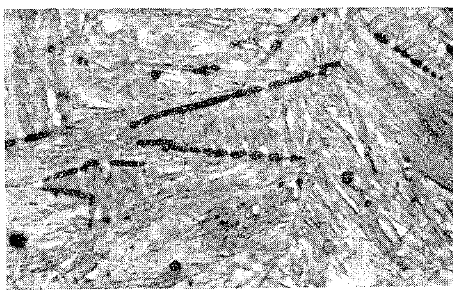


Fig. 2

Fig. 1. — Austénite hydrogénée.
Martensite d'hydrogénation (20 µm de l'interface métal/électrolyte). (× 500).

Fig. 2. — Austénite hydrogénée.
Trempe martensitique. Fissuration « en pointillé » (× 500).

Dans le cas où la transformation martensitique précède l'hydrogénation, les microfissures sont beaucoup moins nombreuses et n'apparaissent qu'à l'intérieur des plaquettes de martensite.

3° *Formation des carbures au cours du revenu de la martensite.* — Si l'on effectue un revenu de la martensite, on voit apparaître à partir de 300° environ une formation de carbures. Lorsque la température de revenu augmente, il y a coexistence de la martensite et des carbures jusqu'à 560° dans le cas de la martensite provenant d'austénite hydrogénée, et jusqu'à 600° dans le cas de la martensite hydrogénée (*fig.* 3). On observe encore la présence de carbures à 725° dans le premier cas (*fig.* 4), alors qu'ils sont complètement dissous dans le second cas. L'hydrogénation joue donc un rôle dans la cinétique de formation et de dissolution des carbures. Il faut également noter que l'on n'a pas observé de graphitisation de l'austénite au cours de son chauffage à 750°, avec la vitesse de 350°/h utilisée.

Pour compléter cette étude sur la formation des carbures, nous avons procédé à la détermination des courbes potentiodynamiques de polarisation anodique de l'alliage

dans H_2SO_4 6 N avec une vitesse de balayage de 500 mV/mn (*fig.* 5). Les essais ont été effectués entre − 750 et + 1 700 mV/ECS; le potentiel de dissolution de l'alliage se situe à − 300 mV/ECS. La concentration en acide sulfurique a été étudiée entre N/10 et 10 N. Nous avons choisi la concentration 6 N pour présenter les résultats, les phénomènes étant très faciles à observer à cette concentration.

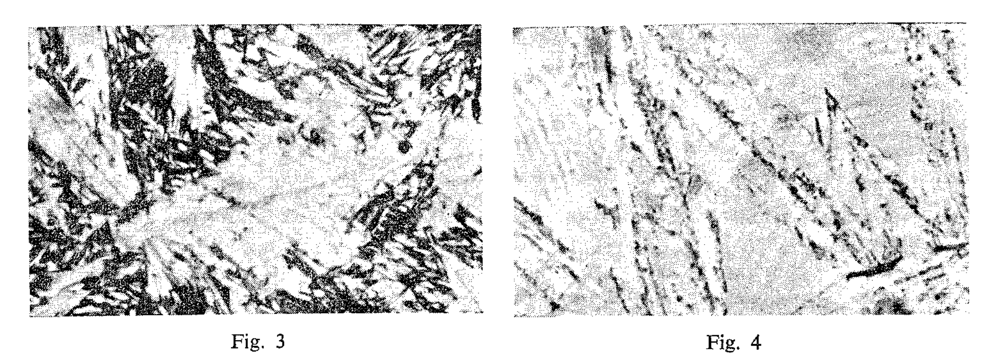


Fig. 3 Fig. 4

Fig. 3. — G = 500
Martensite hydrogénée + carbures θ_R = 575° (×500).

Fig. 4. — Austénite de réversion + carbures θ_R = 725° (×1000).

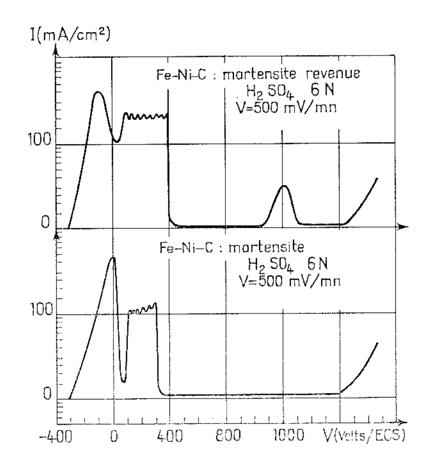


Fig. 5. — Courbes de polarisation potentiodynamiques de la martensite.

La courbe de polarisation anodique présente l'allure caractéristique du comportement du fer au voisinage du pic d'agressivité (⁵) avec deux étapes de passivation et un léger déplacement, dû à la présence du nickel, des potentiels caractéristiques : en particulier le pic de dissolution du fer se déplace vers des valeurs plus nobles par suite d'un enrichissement de la surface en nickel dans ce domaine de potentiel.

On n'a pas observé de différences réellement sensibles sur les courbes de polarisation entre l'austénite et la martensite d'un même alliage, ni entre l'alliage à 23 % Ni et celui à 31 % Ni. Par contre un traitement de revenu de la martensite augmente la valeur du potentiel de Flade et provoque l'apparition d'une bosse sur le palier de passivité au voisinage de 1 200 mV/ECS.

En effet en effectuant un revenu de la martensite jusqu'à + 550° à la vitesse de 350°/h l'existence d'un nouveau pic s'observe dans le cas de l'alliage Fe-Ni-C, mais celui-ci n'apparaît ni pour l'alliage Fe-Ni exempt de carbone, ni pour l'austénite même revenue si celle-ci contient du carbone (le résultat a été confirmé sur un autre alliage à 0,56 % C et 20,3 % Ni qui présente un pic de même importance à 1 300 mV/ECS). La hauteur du pic dû aux carbures ne semble pas lié d'une façon directe à la teneur totale en carbone : pour une même cinétique de chauffage, on a obtenu des pics d'importance comparable pour différentes teneurs en carbone, ce qui laisse supposer une même quantité de carbures formés. Il faut également noter que l'intensité du pic est fonction de la normalité de l'électrolyte utilisé.

CONCLUSION. — Cette étude nous a permis de montrer l'influence de l'hydrogène sur l'évolution des structures austénitiques ou martensitiques des alliages fer-nickel. Le traitement de revenu de la martensite conduit à la formation de carbures, puis à la formation d'austénite de réversion et enfin à la dissolution des carbures, plus ou moins rapidement suivant les caractéristiques d'hydrogénation du métal. L'existence de ces carbures peut être facilement observée à l'aide des courbes de polarisation anodique.

(*) Séance du 15 septembre 1975.

(1) A. ABDELHADI, L. HYSPECKA, J. GALLAND, P. AZOU et P. BASTIEN, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 183.

(2) A. ABDELHADI, L. HYSPECKA, J. GALLAND, P. AZOU et P. BASTIEN, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 383.

(3) C. DAGBERT, J. GALLAND, P. AZOU et P. BASTIEN, *Comptes rendus*, 281, série B, 1975, p. 437.

(4) T. ERTURK et J. C. SHYNE, *J. I. S. I.*, 1973, p. 513.

(5) L. PRIESTER, *Métaux, Corrosion, Industries*, n° 567, 1972, p. 383.

Institut de Physique et Métallurgie,
École Centrale des Arts et Manufactures,
92290 *Chatenay-Malabry*

et

Institut de Recherches VZKG,
Ostrava,
Tchécoslovaquie.

CHIMIE DE COORDINATION. — *Sur les complexes de la L-histidine avec le cation* Eu^{3+}. Note (*) de Mlle **Michèle Dubusc**, MM. **Marcel Asso** et **David Benlian**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les complexes formés entre la L-histidine et le cation Eu^{3+} ont été étudiés par résonance magnétique nucléaire. Les déplacements paramagnétiques observés pour les protons permettent de déterminer la constante de stabilité du complexe 1 : 1 (L-histidine-Eu^{3+}). En solution la conformation dépliée du coordinat est démontrée.

Les interactions métal protéine sont étudiées par diverses techniques en biochimie structurale : RPE, spectroscopie d'absorption ou de fluorescence, RMN ([1]). Dans les complexes formés par la L-histidine et les cations de terres rares en solution aqueuse, le coordinat peut prendre plusieurs conformations suivant le groupement coordinateur : carboxylate, amine ou imidazole ([2]).

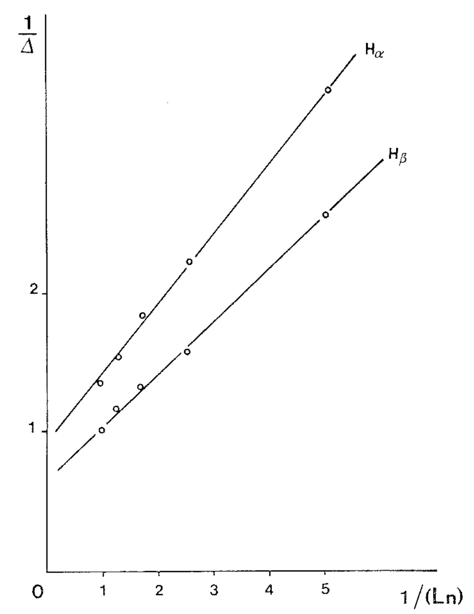


Fig. 1. — Variation linéaire $1/\Delta = f(1/Ln)$ des protons H_α et H_β de la L-histidine en présence de sel d'europium, ph = 4,5.

La présente étude fournit, à partir des spectres RMN de ces complexes les éléments pour déterminer la conformation en solution. Les déplacements chimiques relatifs aux différents protons de la L-histidine ont été attribués par D. Sachs ([3]) et dépendent de la forme ionique de la molécule. A pH $\sim$ 4,5 seul le groupement carboxylique serait déprotoné ([4]) et alors seul le complexe monodentate pourrait exister et donc être analysé. Nous avons préparé la solution de $EuCl_3$ à partir d'oxyde de pureté $> 99,9\,\%$. La L-histidine (0,1 M) est un produit « Fluka ». Les conditions de mesure ont été maintenues identiques

dans toute la série d'essais, sur des solutions dans D_2O préparées après lyophilisation du complexe formé pour éliminer les hydrogènes échangeables. Le pH a été ajusté à 20°C et les spectres enregistrés sur un appareil « Varian » EM 360 avec l'étalon interne TMPS.

A partir des variations des fréquences de résonance, nous avons déterminé la constante de stabilité des complexes histidine-terre rare à pH = 4,5. L'exploration de tout le domaine de pH ne peut être entreprise par suite de l'insolubilité des hydroxocomplexes des lanthanides. Les différentes études entreprises par potentiométrie ([5]) ont montré que dans ce domaine de pH un seul type de complexe (1 : 1) est formé. Mais l'examen du réseau de courbes de neutralisation ne permet pas d'aboutir à des résultats satisfaisants, en raison

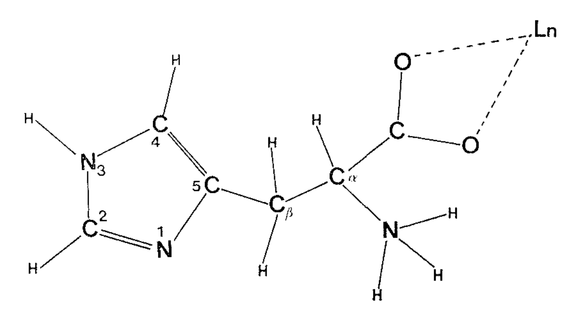


Fig. 2. — Conformation en solution, à pH = 4,5, du complexe 1 : 1 L-histidine-lanthanide.

de l'apparition d'un précipité d'hydroxyde à partir de pH = 5,5. Il est nécessaire d'opérer avec des solutions très diluées (10^{-4} M), l'exploitation des courbes de titrage dans le domaine de pH s'avère de ce fait très délicate, voire impossible.

L'utilisation de la résonance magnétique nucléaire permet de donner une valeur approchée de la constante β_1 du complexe formé suivant l'équilibre :

$$S + Ln \rightleftarrows SLn$$

$$\beta_1 = \frac{[SLn]}{[S][Ln]},$$

ou [S], [Ln], [SLn] sont les concentrations respectives à l'équilibre de l'histidine sous forme de zwitterion, du cation de terre rare et du complexe.

Dans des conditions d'échange rapide entre l'ion paramagnétique et le substrat, les déplacements chimiques observés sont une moyenne entre le déplacement δ_0 du substrat libre et le δ_1 celui du complexe entièrement formé.

$$\delta = \delta_0 \frac{[S]}{[S]_T} + \delta_1 \frac{[SLn]}{[S]_T},$$

où $[S]_T$ représente la concentration totale de l'acide aminé.

En présence d'un excès d'ion paramagnétique

$$[Ln]_T \gg [S]_T$$

on obtient une relation linéaire qui permet de déterminer β_1.

$$\frac{1}{\Delta} = \frac{1}{[\mathrm{Ln}]_T} \frac{1}{\beta_1 \delta_1} + \frac{1}{\delta_1},$$

où Δ représente la variation du déplacement chimique. Le graphique représenté sur la figure 1 nous montre que cette relation est bien linéaire pour des concentrations importantes en lanthanide.

La constante de stabilité ainsi déterminée a pour valeur

$$\beta_1 = 1{,}9 \pm 0{,}5 (\text{Hist Eu}^{3+}).$$

Cette constante qui est faible traduit la répulsion entre le groupement imidazole protoné de l'histidine et la forte charge du lanthanide. On observe des déplacements chimiques plus importants pour les protons liés aux carbones α et β que pour ceux des protons portés par les carbones 2 et 4 du cycle imidazole.

$\Delta (.10^{-6})$				
H_α	H_β	H_{C4}	H_{C2}	$1/[Eu^{3+}]$
0,29	0,37	0,12	0,04	5
0,45	0,58	0,18	0,09	2,5
0,57	0,73	0,23	0,09	1,67
0,65	0,83	0,23	0,09	1,25
0,75	0,97	0,23	0,09	1

Ce système peut être expliqué en considérant l'interaction métal-coordinat au niveau des atomes d'oxygène de la fonction acide uniquement, le groupement amine étant encore protoné au pH considéré.

La molécule de complexe L-histidine-terre rare existerait donc en solution sous une forme dépliée (*fig.* 2).

(*) Séance du 29 septembre 1975.

(1) J. J. M. Rowe, J. Hinton et K. L. Rowe, *Chem. Rev.*, 70, 1970.
(2) R. Bruce-Martin et R. Mathur, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 1065.
(3) D. H. Sachs, A. N. Schechter et J. S. Cohen, *J. Biol. chem.*, 246, 1971, p. 6576.
(4) A. D. Sherry, C. Yoshida, E. R. Birnbaum et D. W. Darnall, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, 1973, p. 3011.
(5) O. N. Publikova et M. A. Savich, *Zh. Obs. Khim.*, 44, 1974, p. 1179.

Laboratoire de Chimie de Coordination,
Centre de Saint-Jérôme,
Université de Provence,
13397 *Marseille Cedex* 4.

CRISTALLOCHIMIE. — *Conformation moléculaire à l'état solide du N-acétyl-L-leucyl-isopropylamide.* Note (*) de MM. **André Aubry**, **Michel Marraud**, **Manh-Thông Cung** et **Jean Protas**, présentée par M. Jean Wyart.

Le N-acétyl-L-leucyl-isopropylamide cristallise dans le système quadratique, groupe spatial P 4_3 avec les constantes réticulaires : $a = b = 9{,}06$ Å; $c = 16{,}77$ Å; $d_{calc} = 1{,}03$; V = 1377 Å^3; Z = 4. La structure a été résolue par une méthode de détermination directe des phases. L'indice résiduel final est R = 0,141. Les angles conformationnels sont donnés.

La résolution des structures cristallines de deux dipeptides racémiques dérivés de la DL-leucine [(1), (2)] a montré que chaque molécule interagit avec trois molécules inverses optiques dans un réseau bidimensionnel de liaisons hydrogène. Dans le but d'étudier les interactions entre molécules de même configuration, nous avons entrepris de résoudre la structure cristalline du N-acétyl-L-leucyl-isopropylamide.

Les cristaux ont été obtenus par recristallisation lente à partir d'une solution dans l'acétate d'éthyle.

L'enregistrement du réseau réciproque a été réalisé sur un diffractomètre automatique « Nonius » CAD 3, avec le rayonnement K α du cuivre. Sur les 908 réflexions enregistrées, 607 d'entre elles ont été conservées jusqu'à l'obtention des résultats. Chaque réflexion a été corrigée des phénomènes de Lorentz et de polarisation. L'absorption a été négligée. La structure a été résolue par une méthode de détermination directe des phases (3). L'affinement avec matrice complète des coordonnées fractionnaires de chaque atome affecté d'un coefficient d'agitation thermique individuel et isotrope conduit au facteur résiduel R = 0,141. Les cristaux utilisés sont de très fines aiguilles de qualité médiocre ce qui peut expliquer les mauvais résultats de l'affinement. Le passage en facteurs de température individuel et anisotrope n'ayant amélioré ni l'indice résiduel, ni les valeurs des distances, ni les écarts-type, les résultats présentés sont ceux obtenus à la fin de l'affinement réalisé avec les coefficients d'agitation thermique individuel et isotrope.

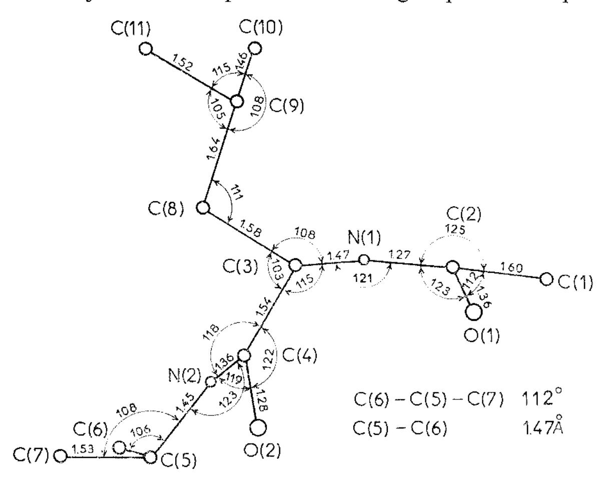
TABLEAU I

Coordonnées atomiques fractionnaires (.10^4)
déviations standard et facteurs d'agitation thermique isotrope

	X	Y	Z	B (Å²)
C (1).......	12 977 (16)	10 952 (14)	6 829 (11)	5,34
C (2).......	11 561 (21)	10 823 (16)	7 398 (12)	6,23
C (3).......	9 021 (14)	11 044 (15)	7 762 (10)	3,17
C (4).......	8 353 (17)	9 506 (17)	7 898 (10)	4,42
C (5).......	6 817 (14)	7 901 (14)	8 747 (11)	3,49
C (6).......	6 545 (15)	7 882 (16)	9 613 (11)	5,41
C (7).......	5 378 (17)	7 988 (15)	8 269 (11)	6,05
C (8).......	7 689 (15)	11 961 (15)	7 407 (10)	4,27
C (9).......	8 132 (17)	13 705 (18)	7 293 (12)	6,37
C (10).......	8 517 (17)	14 312 (17)	8 075 (12)	7,50
C (11).......	6 801 (18)	14 402 (18)	6 892 (11)	9,15
O (1).......	11 932 (11)	10 363 (10)	8 144 (9)	5,75
O (2).......	8 439 (10)	8 478 (9)	7 377 (0)	4,23
N (1).......	10 243 (13)	11 096 (10)	7 186 (8)	3,10
N (2).......	7 642 (11)	9 245 (12)	8 596 (9)	3,16

La figure montre la conformation de la molécule ainsi que les distances interatomiques et angles valentiels. A l'exception de l'atome C (10), les atomes lourds de la molécule sont approximativement contenus dans trois plans. Les écarts aux plans moyens, déterminés par une méthode de moindres carrés, figurent dans le tableau II et sont évidemment assez importants du fait de la médiocre précision de la structure.

Les angles dièdres φ, ψ, χ_1, $\chi_{2/C10}$, $\chi_{2/C11}$, (4) sont rassemblés dans le tableau III. La comparaison établie dans ce tableau entre les trois structures cristallines de dipeptides de la leucine résolues à ce jour montre que la nature des groupements aliphatiques terminaux



et la stéréochimie des molécules en contact ne modifient pas sensiblement la conformation adoptée par le résidu leucyle.

TABLEAU II

Équation du plan moyen défini par les atomes C (1), C (2), O (1), N (1) et C (3) :

(I) $0{,}287\,X + 1{,}925\,Y + 0{,}560\,Z = 28{,}830.$

Écart des atomes au plan moyen (Å) :

C (1) : 0,022; C (2) : – 0,005; O (1) : – 0,008; N (1) : – 0,037; C (3) : 0,029.

Équation du plan moyen défini par les atomes C (3), C (4), O (2), N (2) et C (5) :

(II) $1{,}389\,X - 0{,}542\,Y + 0{,}729\,Z = 15{,}474.$

Écart des atomes au plan moyen (Å) :

C (3) : – 0,034; C (4) : 0,015; O (2) : 0,000; N (2) : 0,067; C (5) : – 0,049.

Équation du plan moyen défini par les atomes C (3), C (4), C (8), C (9) et C (11) :

(III) $-0{,}755\,X + 0{,}552\,Y + 2{,}165\,Z = 27{,}653.$

Écart des atomes au plan moyen (Å) :

C (3) : – 0,04; C (4) : 0,03; C (8) : – 0,01; C (9) : 0,05; C (11) : – 0,03.

Angles dièdres entre (I) et (II) : 87°;
(I) et (III) : 64°;
(II) et (III) : 86°.

Les molécules s'enroulent autour des axes 4_3 et s'associent en chaîne dans une structure du type β parallèle. Chaque molécule est entourée de deux voisines avec lesquelles elle est liée par deux sortes de liaisons hydrogène N (1)...0 (1) [N (1) — 0 (1) = 2.75 Å, σ = 0,02 Å] et N (2)...0 (2) [N (2) — 0 (2) = 3.10 Å, σ = 0,01 Å] de longueurs différentes.

TABLEAU III

Angles conformationnels (°)

	Présente étude	([a])	([b])		Présente étude	([a])	([b])
φ	− 90	− 94	− 91	χ_2	176	− 174	173
ψ	158	139	144	χ'_2	− 61	− 49	− 66
χ_1	− 63	− 57	− 64				

ω_1	C (1)−C (2)−N (1)−C (3)	− 176
ω_2	O (1)−C (2)−N (1)−C (3)	5
ω_3	C (3)−C (4)−N (2)−C (5)	172
ω_4	O (2)−C (4)−N (2)−C (5)	− 7
	C (4)−N (2)−C (5)−C (6)	167
	C (4)−N (2)−C (5)−C (7)	− 74

([a]) N-acétyl-DL-leucyl-méthylamide.
([b]) N-acétyl-DL-leucyl-éthylamide.

Dans les deux espèces racémiques au contraire [([1]), ([2])], deux molécules énantiomères forment un « dimère cyclique » au moyen de deux liaisons hydrogène symétriques N (1)...0 (2). Ces « dimères » s'associent ensuite par formation de quatre liaisons hydrogène N (2)...0 (1) de façon que chaque molécule se trouve entourée par trois molécules de configuration inverse.

Bien que les conformations des molécules de même configuration dans les cristaux des dipeptides racémiques ou optiquement actifs dérivés de la leucine soient très voisines et conduisent à des valeurs angulaires φ, ψ, χ_1 et χ_2 très proches, les modes d'empilement diffèrent notablement selon la stéréochimie des molécules en présence. C'est cette constatation qui nous a incités à publier ces résultats malgré les très médiocres valeurs des angles et longueurs de liaison.

(*) Séance du 20 octobre 1975.

([1]) T. ICHIKAWA et Y. IITAKA, *Acta Cryst.*, B 25, 1969, p. 1824-1833.
([2]) A. AUBRY, M. MARRAUD, J. PROTAS et J. NEEL, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 697.
([3]) G. GERMAIN, P. MAIN et M. M. WOOLFSON, *Acta Cryst.*, A 27, 1971, p. 368-376.
([4]) *Biochem. Wash.*, 9, 1970, p. 3471-3479.

A. A. et J. P. :
Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie,
Équipe de Recherche
associée au C.N.R.S. n° 162,
Université de Nancy I,
Faculté des Sciences,
Case officielle n° 140,
54037 *Nancy Cedex;*

M. M. et M.-T. C. :
Laboratoire de Chimie physique macromoléculaire,
Équipe de Recherche
associée au C.N.R.S. n° 23,
E.N.S.I.C.,
1, *rue Grandville,*
54000 *Nancy.*

CHIMIE MINÉRALE. – *Contribution à l'étude du système formé par le séléniure et l'iodure stanneux. Mise en évidence de l'iodoséléniure* Sn_3SeI_4. Note (*) de M[lle] **Françoise Thevet**, MM. **Nguyen-Huy-Dung** et **Christian Dagron**, présentée par M. Georges Chaudron.

Construction du diagramme de phases du système SnSe-SnI_2 par ATD et diffraction de rayons X. Un seul composé intermédiaire existe : l'iodoséléniure qui subit une décomposition péritectique à 317°C. Il est quadratique P $4_2/n\,m\,c$.

Au cours d'études précédentes sur les halogénochalcogénures stanneux [(1), (2)], nous avions signalé l'existence d'un iodoséléniure auquel nous avions attribué la formule : Sn_2SeI_2. Depuis, une étude plus approfondie du système formé par le séléniure et l'iodure stanneux a été effectuée par l'analyse thermique différentielle et par la diffraction de rayons X. Il s'est alors avéré que la formule de l'iodoséléniure stanneux était différente : Sn_3SeI_4.

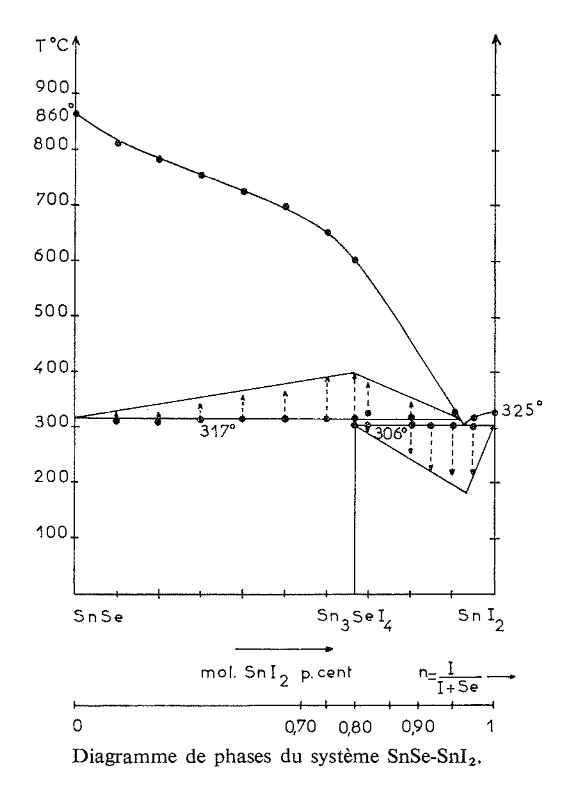


Diagramme de phases du système SnSe-SnI_2.

La préparation des échantillons destinés à l'analyse thermique différentielle est réalisée par l'union directe du séléniure et de l'iodure dans des ampoules de silice scellées sous vide en chauffant pendant 5 jours à 280-300°C. Avant de procéder à l'analyse thermique différentielle, il est important de recuire longuement les échantillons vers 300°C afin d'obtenir des produits en équilibre.

Des monocristaux d'iodoséléniure sont préparés par un recuit de 7 jours à 311 ± 1°C. Ces cristaux ont l'aspect de plaquettes orange.

DIAGRAMME DE PHASES DU SYSTÈME $SnSe-SnI_2$. — Le séléniure stanneux subit une fusion congruente à 860°C et l'iodure stanneux présente une décomposition syntectique à 325°C comme nous l'avons établi lors de l'étude du système binaire étain-iode [3]. La section $SnSe-SnI_2$ a l'allure d'un quasi-binaire; en effet, des essais ont montré que la syntexie de SnI_2 ne se poursuit pas dans le ternaire par une démixtion liquide-liquide.

Le refroidissement relativement rapide de l'analyseur thermique différentiel ($5°C.mn^{-1}$) conduit toujours à des mélanges des trois composés et on ne peut tenir compte des informations obtenues par l'analyse thermique différentielle en température décroissante.

L'iodoséléniure Sn_3SeI_4 subit une décomposition péritectique à 317°C. L'eutectique compris entre l'iodure et l'iodoséléniure se situe à 306°C et correspond à une composition de 92 % en mole de SnI_2 ou 96 % en rapport atomique $n = I/I+Se$. Les courbes de Tammann ont permis de préciser l'emplacement de l'eutectique et de vérifier la composition de l'iodoséléniure Sn_3SeI_4.

ÉTUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DE L'IODOSÉLÉNIURE. — Les clichés d'oscillation-rotation et de Weissenberg d'un monocristal d'iodoséléniure ont montré une symétrie quadratique.

L'affinement des paramètres sur le diffractogramme de poudre a conduit aux valeurs suivantes (accompagnées de leurs écarts-types) :

$$a = 8{,}455(3)\,\text{Å}, \qquad c = 15{,}87(2)\,\text{Å}.$$

La masse volumique expérimentale, $5{,}60\ g.cm^{-3}$ à 23,4°C, conduit à placer quatre masses formulaires dans la maille. La masse volumique théorique est alors égale à $5{,}52 \pm 0{,}05\ g.cm^{-3}$.

TABLEAU

Diffractogramme de Sn_3SeI_4 *quadratique.*
Rayonnement $K\alpha_1$ *du cuivre*

θ°	*h k l*	Intensité	θ°	*h k l*	Intensité
5,52.......	0 0 2	5,5	16,30.......	1 2 4	5,5
7,72.......	1 1 0-0 1 2	4	16,73.......	1 3 0	35
10,44.......	0 2 0	3	16,87.......	0 3 2-0 0 6	72
11,13.......	0 0 4	8,5	17,72.......	1 3 2-0 1 6	3,5
12,04.......	1 2 1	3,5	18,43.......	1 2 5	18,5
12,33.......	0 1 4	6,5	18,83.......	2 2 4	7,5
13,00.......	1 2 2	4,5	22,82.......	3 3 0-1 4 2 / 2 2 6-0 0 8	21,5
13,42.......	1 1 4	6	23,31.......	1 2 7	12
14,45.......	1 2 3	100	23,73.......	1 4 3	16
14,89.......	2 2 0	9			
15,41.......	0 2 4	17,5			

Sur les clichés de Weissenberg, les réflexions obéissent aux conditions suivantes caractéristiques du groupe spatial $P\,4_2/n\,m\,c$, en incluant la réflexion 031 qui est très faible :

$$h\,k\,0 ---- h+k = 2\,n,$$

$$h\,h\,l ---- \quad l = 2\,n.$$

Le tableau donne l'angle θ de Bragg, les indices *h k l* et l'intensité relative de chaque réflexion d'après le diffractogramme de poudre (sur anticathode de cuivre).

L'étude structurale de l'iodoséléniure est en cours de réalisation sur un monocristal.

(*) Séance du 6 octobre 1975.

(1) F. Thevet, Nguyen-Huy-Dung et C. Dagron, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 1279.
(2) F. Thevet, Nguyen-Huy-Dung et C. Dagron, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1787.
(3) F. Thevet, C. Dagron et J. Flahaut, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 1223.

Laboratoire de Chimie minérale structurale,
Laboratoire associé au C.N.R.S. n° 200,
Faculté des Sciences pharmaceutiques
et biologiques,
4, *avenue de l'Observatoire,*
75270 *Paris Cedex* 06.

CHIMIE MINÉRALE. — *Halogénures complexes du nickel en présence d'un gros contre-ion.* Note (*) de M. **Gérard Brun**, présentée par M. Georges Champetier.

La géométrie des environnements du nickel est étudiée par spectroscopie ultraviolette pour une série d'halogénures solides complexes où la molécule de triéthylène diamine joue des rôles différents.

Dans le cadre des recherches entreprises sur les halogénures complexes des métaux de transition en présence d'un gros cation organique (1) nous avons isolé et caractérisé les composés qui apparaissent dans la série de réactions suivantes :

(1) $[NiCl_2(H_2O)_4]LH_2Cl_2$ jaune $\xrightarrow{80°C}$ $[NiCl_2(H_2O)_2]LH_2Cl_2$ ou $[NiCl_4(H_2O)_2]LH_2$ orange

— 100°C → $[NiCl_4]LH_2$ bleu clair → $NiCl_3LH$ bleu sombre

— sous vide → $[NiCl_4](LH_2)_2$ violet → $NiCl_3LH$ bleu sombre

(2) $[NiBr_2(H_2O)_4]LH_2Br_2$ vert $\xrightarrow{50°C}$ $[NiBr_2(H_2O)_2]LH_2Br_2$ ou $[NiBr_4(H_2O)_2]LH_2$ marron clair

$\xrightarrow{90°C}$ $NiBr_4LH_2$ bleu $\xrightarrow{120°C}$ $NiBr_3LH^+$

(3) $[NiCl_2py_4]LH_2Cl_2$ $\xrightarrow{90°C}$ $[Ni(Cl_2)py_2]LH_2Cl_2$ ou $[Ni(Cl_4)py_2]LH_2$ $\xrightarrow{120°C}$ $[NiCl_4]LH_2$

(4) $[NiBr_2py_4]LH_2Br_2$ $\xrightarrow{80°C}$ $[Ni(Br_2)py_2]LH_2Br_2$ ou $[NiBr_4py_2]LH_2$ $\xrightarrow{120°C}$ $[NiBr_4]LH_2$

(5) $[Ni(NH_3)_6]Cl_4LH_2$ $\longrightarrow$ $NiCl_3(NH_3)(LH) + ClNH_4 + 4NH_3$ rose

(6) $[Ni(NH_3)_6]Br_4LH_2$ $\xrightarrow{115°C}$ $[Ni(NH_3)_3Br_2]LH_2Br + 2NH_3$ orange

ou

$$LH_2 = {}^+HN(CH_2CH_2)_3NH^+ \quad \text{et} \quad LH = N(CH_2CH_2)NH^+.$$

Les produits initiaux des réactions (1), (2), (3) et (4) sont obtenus par cristallisation lente, soit des solutions aqueuses, soit des solutions dans la pyridine; ceux des réactions (5) et (6) à partir des composés $(NiCl_4)LH_2$ et $(NiBr_4)LH_2$, par fixation dans l'ammoniac liquide. Les études ont été effectuées par thermogravimétrie où chaque palier de composition constante correspond à un produit défini et bien cristallisé. Ceux-ci ont été étudiés

essentiellement par spectroscopie ultraviolette visible (technique de la réflexion diffuse) à la température de l'air liquide. Les résultats obtenus amènent les remarques qui suivent :

1° NiX_4Y_2, *forme polymère ou monomère.* — La première série de composés formés, où l'environnement du nickel est de type NiX_2Y_4 apporte en soi peu de renseignements nouveaux. Les composés simples NiX_2pyr_4 sont connus et leurs spectres électroniques étudiés [notamment par Goodgame (2), Lever (3) et Drago (4)]. Pour les composés NiX_4Y_2 (octaèdres de symétrie D_{4h} contractés) on connaît les composés de type NiX_2pyr_2 formés d'octaèdres reliés par un côté commun. La composition chimique dans nos exemples est telle que nous pourrions avoir des entités (NiX_4pyr_2) monomères indépendantes.

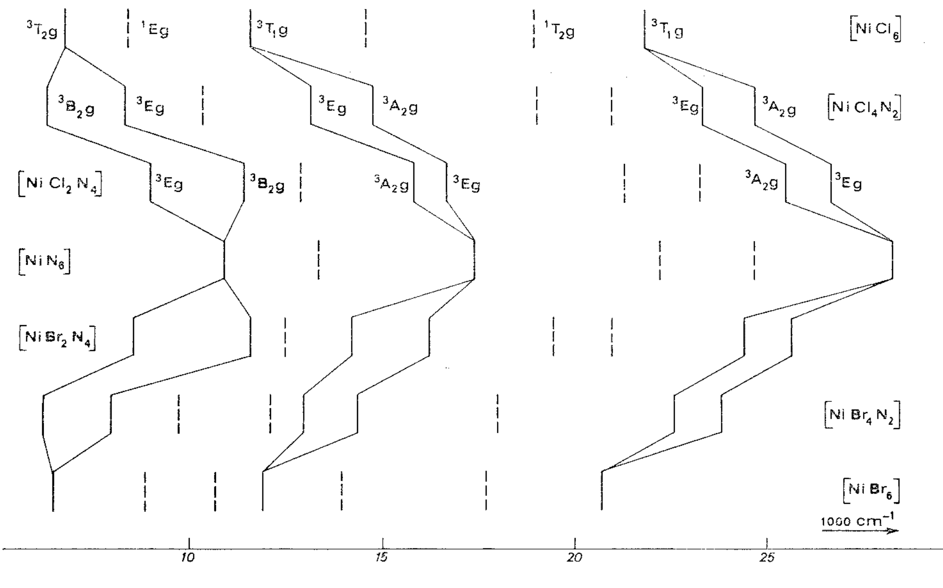


Fig. 1

Cependant la comparaison de leurs spectres ultraviolets avec ceux des séries NiX_2pyr_2 déjà connues ne permet pas d'observer de différences notables bien que les conditions expérimentales de leur réalisation aient été rigoureusement identiques. C'est donc que nous avons aussi un composé de type polymère ou que l'incidence sur le spectre électronique de l'une ou l'autre forme d'environnement n'est pas significative. La figure 1 illustre l'ensemble des résultats spectroscopiques quand on passe d'un système octaédrique NiN_6 à un système NiX_6 par l'intermédiaire des symétries (D_{4h}) NiX_4N_2 et NiX_2N_4 contractées et étirées.

2° *Forme violette du* $NiCl_4LH_2$. — Elle est obtenue par deshydratation sous vide à la température ambiante du tétrahydrate (1). La forme équivalente n'a pu être obtenue avec le bormure. Chauffée vers 80°C elle subit une transformation violet → bleu irréversible et sans modification de poids. La forme bleue est caractéristique de la coordination tétraédrique ($NiCl_4$) du nickel. Qu'en est-il de l'isomère violet ? Les résultats de spectroscopie (ultraviolette visible ou infrarouge) permettent de penser qu'il s'agit d'une forme complexe $(Ni_2Cl_8)^{4-}$ où un tétraèdre $NiCl_4$ et une bipyramide trigonale ($NiCl_5$) sont liés par un sommet. Il s'agirait alors bien que de façon indirecte, du premier environ-

nement $NiCl_5$ isolé possédant cette symétrie. De ce fait les résultats concernant les trois transitions principales (5.9, 10.5, 20.2 Kk) peuvent présenter un intérêt pour des calculs théoriques en pentacoordination. Cet ensemble $(Ni_2Cl_8)^{4-}$ ne peut être confondu avec celui proposé par l'équipe Vallarino ([5]) et qui est formé de deux pyramides à base carrée reliées par un côté.

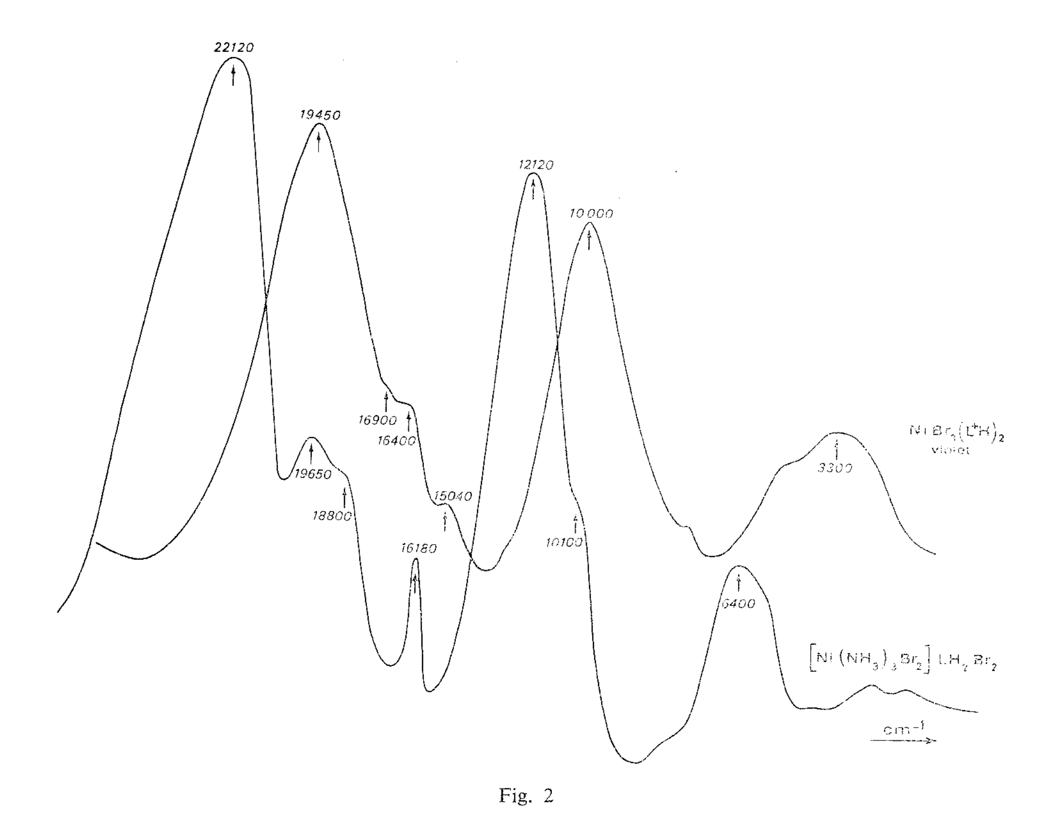


Fig. 2

3° *Comparaison de* $NiBr_3(LH)_2$ Br *et* $[Ni(NH_3)_3Br_2]LH_2Br_2$. — Les réactions (5) et (6) sont curieusement très différentes. Dans un cas il y a départ d'ammoniac et de chlorure d'ammonium avec formation progressive d'un complexe de symétrie trigonale bipyramidale, induite par la coordination de l'ion d'abconium de symétrie ternaire. Les atomes de chlore sont dans le plan équatorial et il s'agit d'un polyèdre contracté. Dans l'autre cas (6) la teneur en bromure se maintient et il y a formation d'une pentaccordination trigonale avec départ d'ammoniac. Cependant les positions équatoriales sont alors occupées par les atomes d'azote ce qui entraîne une élongation du polyèdre. Sur la figure 2, nous avons représenté en vue de leur comparaison le spectre de ce dernier composé (NiN_3X_2) avec celui d'un environnement (NiX_3N_2) connu. On observe une augmentation notable du champ cristallin; les valeurs citées précédemment pour (NiX_5) se situent entre les deux, beaucoup plus proches toutefois de (NiX_3N_2).

(*) Séance du 27 octobre 1975.

(1) G. BRUN, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 105 et 129; D. M. L. GOODGAME et G. BRUN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 2236.

(2) D. M. L. GOODGAME et M. GOODGAME, *J. Chem. Soc.* (A), 1966, p. 1769.

(3) A. B. P. LEVER et S. M. NELSON, *Inorg. Chem.*, 4, 1965, p. 811.

(4) R. L. CHIANG et R. S. DEAGO, *Inorg. Chem.*, 10, 1971, p. 453; D. A. ROWLEY et R. S. DRAGO, *Inorg. Chem.*, 7, 1968, p. 795.

(5) J. V. QUAGLIANO, V. L. GOEDKEN et L. M. VALLARINO, *J. A. C. S.*, 92, 1970, p. 303.

Université des Sciences et Techniques du Languedoc,
Laboratoire de Chimie minérale C,
place Eugène-Bataillon,
34000 *Montpellier.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Contribution à l'étude des systèmes* $MF-SnF_4$ (M = Li, Na, K). Note (*) de M. **René Sabatier,** M[lle] **Anne-Marie Hébrard** et M. **Jean-Claude Cousseins,** présentée par M. Georges Champetier.

Huit nouveaux fluorostannates sont mis en évidence : K_3SnF_7, $K_3Sn_2F_{11}$, $MSnF_5$ et MSn_2F_9. Le diagramme des équilibres liquide-solide du système $KF-SnF_4$ est établi. Nous retrouvons les composés M_2SnF_6 déjà connus. K_2SnF_6 présente deux points de transformation polymorphique respectivement à 285 et 635°C. Le premier point correspond au passage de la forme hexagonale type K_2GeF_6 à la forme cubique de type K_2SiF_6.

Nous avons réalisé l'étude des systèmes $MF-SnF_4$ (M = Li, Na, K) en utilisant les mêmes techniques expérimentales que pour l'étude du système SnF_2-SnF_4 (1).

Les expériences d'analyse thermique différentielle et les études radiocristallographiques nous ont permis :

— d'une part d'établir le diagramme des équilibres liquide-solide du système $KF-SnF_4$, depuis KF jusqu'à la composition correspondant à 80 moles SnF_4 % pour les branches

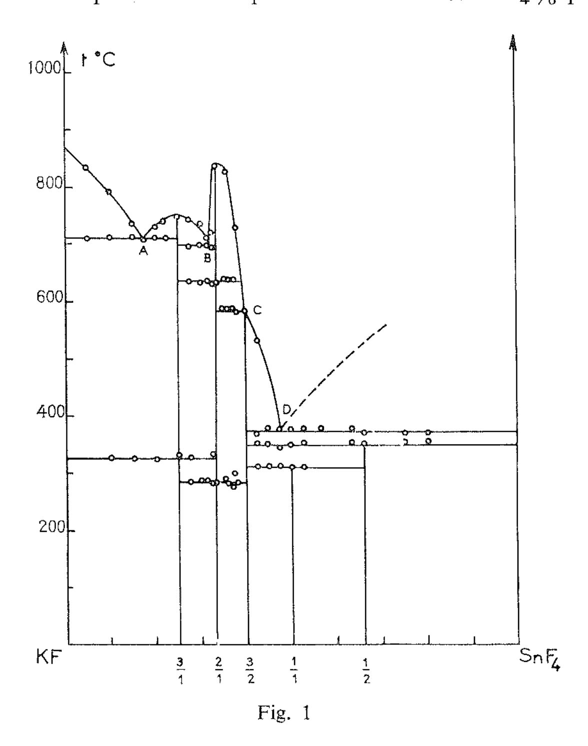


Fig. 1

de solidus et jusqu'à une composition voisine de 50 moles SnF_0 % pour les branches de liquidus (*fig.*),

— d'autre part d'identifier onze fluorostannates de rapports molaires MF/SnF_4 : 3/1, 2/1, 3/2, 1/1 et 1/2 correspondant aux formules respectives M_3SnF_7, M_2SnF_6, $M_3Sn_2F_{11}$, $MSnF_5$ et MSn_2F_9.

M_3SnF_7 : ce type de composé existe seulement pour le potassium. Obtenu par union des deux fluorures selon le rapport 3KF-1SnF_4 à 400°C pendant 15 h, K_3SnF_7 fond sans se décomposer à 750°C. Il présente une transformation polymorphique à 328°C. La variété haute température n'a pu être isolée par trompe.

M_2SnF_6 : nous avons retrouvé ce type de composé déjà connu dans les trois systèmes étudiés : Li_2SnF_6 [(2), (3)], Na_2SnF_6 (4) et K_2SnF_6 (5).

TABLEAU I

Moles de SnF_4 (%)	Température de fusion (°C)		Température de transformation (°C)	
0	870	KF	–	–
17,5	712	Eutectique A	–	–
25	750	K_3SnF_7	328	$\alpha\ K_3SnF_7 \rightleftharpoons \beta\ K_3SnF_7$
32,1	700	Eutectique B	–	–
33,3	840	K_2SnF_6	285	$\alpha\ K_2SnF_6 \rightleftharpoons \beta\ K_2SnF_6$
40	585	$K_3Sn_2F_{11}$	635	$\beta\ K_2SnF_6 \rightleftharpoons \gamma\ K_2SnF_6$
47,2	375	Eutectique D	–	–
50	310	$KSnF_5$ (déc.)	–	–
66,6	350	KSn_2F_9 (déc.)	–	–
100	–	SnF_4	–	–

TABLEAU II

K_3SnF_7		$K_3Sn_2F_{11}$		$LiSn_2F_9$		$NaSn_2F_9$	
d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I
7,019	17	5,618	26	6,964	7	6,621	53
5,181	68	5,242	100	4,530	11	5,771	30
4,581	63	4,990	86	4,489	28	4,410	23
4,137	72	3,789	50	4,114	6	4,019	13
3,553	40	3,681	31	3,966	5	3,917	91
3,477	21	3,630	34	3,757	100	3,687	16
3,304	61	3,471	95	3,450	20	3,361	100
3,218	100	3,398	83	2,731	41	3,252	21
3,060	94	3,144	24	2,584	19	2,774	14
2,731	13	2,953	11	2,421	9	2,716	10
2,570	28	2,736	13	2,252	21	2,567	52
2,460	7	2,696	68	2,128	27	2,499	7
2,372	16	2,634	14	2,069	22	2,345	8
2,276	28	2,583	13	2,045	17	2,246	12
2,179	11	2,447	17	2,024	5	1,981	38
2,144	13	2,380	20	1,873	32	1,753	45
2,054	61	2,181	25	1,714	41	1,700	37
1,920	36	2,135	15	1,689	6	1,649	8
1,872	13	2,092	21	1,640	31	1,559	23
1,818	29	2,023	34	1,621	18	1,399	18
1,740	53	2,009	28	1,618	14	1,370	4
		1,890	58	1,516	18		
		1,857	43				

K_2SnF_6 a été préparé récemment sous forme monocristalline à partir de sa solution fluorhydrique ([5]). Les auteurs signalent que suivant la concentration de la solution en acide fluorhydrique, l'hexafluorostannate de potassium présente soit une structure hexagonale de type K_2GeF_6, soit une structure cubique de type K_2SiF_6.

K_2SnF_6 fond sans se décomposer à 840°C. Il présente une transformation polymorphique à 285°C. La variété « basse température » a une structure hexagonale de type K_2GeF_6. La variété « haute température », isolée par trempe, est cubique de type K_2SiF_6. Une seconde transformation polymorphique se manifeste à 635°C, mais la forme haute température n'a pu être isolée.

TABLEAU III

$LiSnF_5$		$NaSnF_5$		$KSnF_5$	
d (Å)	I	*d* (Å)	I	*d* (Å)	I
9,481	6	5,368	21	5,980	26
7,087	3	5,110	30	5,336	34
4,875	64	4,751	17	4,951	12
3,493	100	4,088	9	3,633	77
3,448	53	3,681	42	3,485	100
3,108	6	3,517	100	3,304	41
2,449	33	3,025	7	3,222	16
2,176	54	2,919	5	3,066	21
2,026	25	2,875	6	2,957	7
1,994	34	2,805	8	2,688	14
1,872	32	2,660	10	2,634	15
1,747	25	2,597	14	2,493	12
1,620	10	2,520	10	2,390	9
1,554	8	2,449	3	2,179	10
1,540	32	2,360	6	2,094	35
1,537	31	2,305	7		
1,481	31	2,254	3		
1,348	5	2,201	4		
		2,104	29		
		1,999	25		
		1,875	16		
		1,845	21		
		1,760	28		
		1,682	3		
		1,639	3		
		1,623	11		
		1,586	11		
		1,524	9		

$M_3Sn_2F_{11}$: nous notons cette stœchiométrie avec le potassium seulement. $K_3Sn_2F_{11}$ fond en limite de congruence à 585°C.

$MSnF_5$: $LiSnF_5$, $NaSnF_5$, $KSnF_5$, ont été mis en évidence. Ces composés originaux sont tous trois hygroscopiques.

$KSnF_5$ se décompose dans l'état solide à 310°C suivant le schéma réactionnel :

$$4\,KSnF_5 \xrightarrow{310^\circ C} K_3Sn_2F_{11} + KSn_2F_9.$$

MSn_2F_9 : ce nouveau type de composé apparaît dans les trois systèmes étudiés. Nous avons ainsi obtenu $LiSn_2F_9$, $NaSn_2F_9$ et KSn_2F_9 également hygroscopiques. KSn_2F_9 se décompose dans l'état solide à 350°C selon la réaction :

$$3\,KSn_2F_9 \xrightarrow{350^\circ C} K_3Sn_2F_{11} + SnF_4.$$

Ce fluorostannate étant très mal cristallisé, son diffractogramme n'a pu être indexé. Le tableau I rassemble les caractéristiques du diagramme d'équilibre KF-SnF_4.

Nous donnons, dans le tableau II, les diffractogrammes des composés K_3SnF_7, $K_3Sn_2F_{11}$ et MSn_2F_9 (M = Li, Na), dans le tableau III, ceux des composés $MSnF_5$ (M = Li, Na, K).

(*) Séance du 20 octobre 1975.

(1) R. Sabatier, A.-M. Hébrard et J.-C. Cousseins, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 1121.
(2) C. Hebecker et R. Hoppe, *Naturwissenschaften*, 53, 1966, p. 106.
(3) J. Portier, F. Menil et P. Hagenmuller, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 3485.
(4) C. Hebecker, H. G. von Schnering et R. Hoppe, *Naturwissenschaften*, 53, 1966, p. 154.
(5) A. Lari-Lavassani, G. Jourdan, C. Avinens et L. Cot, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 193.

Laboratoire de Chimie minérale III,
U.E.R. Sciences exactes et naturelles,
Université de Clermont-Ferrand,
Complexe scientifique des Cézeaux,
B. P. n° 45,
63170 *Aubière*

et

École nationale supérieure de Chimie,
71, *boulevard Côte-Blatin,*
63000 *Clermont-Ferrand.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Hydrogénation catalytique des aldéhydes et cétones α, β-éthyléniques par les cobaltcarbonyles, dans les conditions de l'oxosynthèse.* Note (*) de MM. **Eugène Ucciani, Richard Laï** et **Loïc Tanguy**, présentée par M. Georges Champetier.

Sept aldéhydes et cétones α, β-éthyléniques ont été convertis en composés carbonylés saturés par chauffage sous pression de H_2 et CO, en présence de $Co_2(CO)_8$ comme précurseur catalytique (conditions de l'oxosynthèse). L'hydrogénation qui nécessite la présence de CO s'effectue dans tous les cas avec un taux de conversion et une sélectivité proches de 100.

Un complexe du cobalt, présumé être l'un des intermédiaires du cycle catalytique, a pu être obtenu par une voie détournée. L'étude de ce complexe a permis de postuler un mécanisme cohérent avec l'orientation inhabituelle de la réaction.

Lors de l'oxosynthèse la réaction d'hydroformylation du substrat éthylénique est fréquemment concurrencée par une réaction d'hydrogénation. Selon la structure du système éthylénique l'hydrogénation peut même devenir prédominante ([1]). C'est le cas notamment des aldéhydes et cétones α, β-éthyléniques pour lesquels Adkins et Krsek ([2]) ont signalé que l'oxosynthèse ne conduisait pas à des composés dicarbonylés mais à des composés carbonylés saturés.

Dans le cadre des recherches que nous poursuivons sur l'oxosynthèse, il nous a paru intéressant d'apporter quelques éléments susceptibles de préciser les limites de cette réaction d'hydrogénation et son mécanisme.

Sept aldéhydes et cétones α, β-éthyléniques ont été soumis aux conditions de l'oxosynthèse (tableau). Les composés III, IV et V sont commerciaux, les autres ont été préparés par des méthodes connues : I ([3]), Rdt 40 %; II ([4]), Rdt 40 %; VI ([5]), Rdt 75 %; VII ([6]), Rdt 46 %. Les essais d'oxosynthèse ont été réalisés sous pression dans un réacteur en inox régulé en température, avec du dicobaltoctacarbonyle fraîchement préparé ([7]). En fin de réaction le produit est repris à l'éther et traité au reflux par de l'acide oxalique. Les composés formés sont identifiés par infrarouge et CG-SM ([8]), et dosés par CPG.

TABLEAU

Réaction des aldéhydes et cétones α, β-éthyléniques dans les conditions de l'oxosynthèse
[140°C, 4 h, $p\,H_2 = p\,CO = 80$ bars, 10^{-2} mole $Co_2(CO)_8$/mole]

	Substrat	Composé formé	Taux de conversion ([a])	Sélectivité ([b])
I	Méthyl-2 pentène-2 al	Méthyl-2 pentanal	93 ([c])	89,5 ([d])
II	Méthyl-2 butène-2 al	Méthyl-2 butanal	100	100
III	Hexène-2 al	*n*-hexanal	100	100
IV	Oxyde de mésityle	Méthyl-4 pentanone-2	100	100
V	Méthylvinylcétone	Méthyléthylcétone	100	100
VI	Méthyl-3 hexène-3 one-2	Méthyl-3 hexanone-2	100	100
VII	Méthyl-3 cyclohexène-2 one-1	Méthyl-3 cyclohexanone	100	100

([a]) Moles converties pour 100 moles mises en jeu.

([b]) Moles de composé carbonylé saturé pour 100 moles de composé carbonylé éthylénique converties.

([c]) Réaction incomplète.

([d]) Réduction partielle en méthyl-2 pentanol.

Les résultats du tableau indiquent que la seule réaction qui se produise est l'hydrogénation. Aucun substrat ne conduit à un composé dicarbonylé, même à l'état de trace. A l'exception de l'aldéhyde I la conversion est quantitative dans tous les cas, et la sélectivité est totale.

Dans des conditions plus douces (120°C, 1 h) il est possible d'apprécier les effets des substituants sur la réactivité du système $-\underset{|}{C}=\underset{|}{C}-\underset{|}{C}=O$. Alors que le composé le moins substitué, la méthylvinylcétone V, est saturé totalement, les taux de conversion des autres composés s'établissent ainsi : VII 80 %, III 76 %, IV 71 %, II 61 %, VI 49 %; I 35 %. La sélectivité est totale dans tous les cas. Ces résultats indiquent que la réactivité n'est pas affectée par la substitution du carbone sp^2 en β du carbonyle. Par contre, l'effet de la substitution en α est très net, mais il ne semble pas y avoir de différence de réactivité marquée entre cétones et aldéhydes.

Cette réaction d'hydrogénation sélective offre donc un caractère assez général, tout au moins avec des structures simples. Nous avons cherché à en alléger le protocole en supprimant l'oxyde de carbone. Les essais précédents ont été répétés sous pression d'hydrogène seul, mais on n'observe pas la réaction attendue. Les aldéhydes et cétones sont récupérés inchangés, seul le complexe est déduit. L'oxyde de carbone est donc indispensable pour que l'hydrogénation se produise, ce qui tendrait à indiquer que l'espèce catalytique activée, $HCo(CO)_4$, est la même que dans le cycle catalytique de l'hydroformylation. Mais les complexes intermédiaires ne sont probablement pas les mêmes. Goetz et Orchin ([9]) ont d'ailleurs postulé le passage par des complexes cycliques impliquant tout le système $-\underset{|}{C}=\underset{|}{C}-\underset{|}{C}=O$, sur la base des données cinétiques. Nous avons essayé de résoudre ce problème dans le cas le plus simple, celui de la méthylvinylcétone V.

Supposons une évolution normale de la réaction d'hydroformylation, on peut écrire :

$$\underset{V}{CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH=CH_2} \xrightarrow{HCo(CO)_4} CH_3\underset{\underset{O}{\|}}{C}CH\underset{\underset{\pi\,HCo(CO)_3}{\downarrow}}{=}CH_2 \rightleftharpoons \underset{\sigma\text{-alkyle}}{CH_3\underset{\underset{O}{\|}}{C}CH_2CH_2Co(CO)_3}$$

$$\xrightarrow{CO} \underset{\sigma\text{-acyle}}{CH_3\underset{\underset{O}{\|}}{C}CH_2CH_2\underset{\underset{O}{\|}}{C}Co(CO)_3}$$

La synthèse et la réduction séparées des deux complexes σ devraient permettre de conclure s'ils ont une chance ou non d'être des intermédiaires dans le cycle catalytique.

La synthèse du complexe σ-alkyle a été entreprise mais a conduit à un échec. Un cas analogue est signalé dans la littérature ([10]).

La synthèse du complexe σ-acyle a été tentée par action du tétracarbonylcobaltate de lithium, $LiCo(CO)_4$, sur le chlorure de l'acide lévulinique, $CH_3COCH_2CH_2COCl$. Le sel a été préparé en solution dans le THF d'après la méthode de McClellan et coll. ([11]) en opérant sous atmosphère de CO dans un appareil gazométrique. Le chlorure d'acide résulte de l'action ménagée de $SOCl_2$ sur l'acide lévulinique.

La réaction entre $LiCo(CO)_4$ et le chlorure d'acide dans le THF s'accompagne d'un dégagement de CO [2 moles par mole de $LiCo(CO)_4$]. Il s'est formé un complexe A car la bande infrarouge du sel à 1 890 cm^{-1} a disparu et trois bandes à 2 105, 2 040 et 2 000 cm^{-1} sont apparues. Le complexe A très instable ne peut être isolé. Il réagit en

solution avec la triphénylphosphine en excès avec dégagement de CO [1 mole par mole de LiCo $(CO)_4$ pour donner un nouveau complexe B également très instable. Le spectre infrarouge de B comporte deux bandes à 2 032 et 1 940 cm^{-1} (coordinats CO), une bande perturbée à 1 785 cm^{-1} (CO cétonique) et pas de bande à 1 670 cm^{-1} (CO covalent des complexes σ-acyles). Sur la base du nombre de moles d'oxyde de carbone dégagées et des spectres infrarouges, on peut affirmer que A et B ne sont pas les complexes attendus, qui devraient être respectivement

$$CH_3COCH_2CH_2COCo\,(CO)_4 \quad \text{et} \quad CH_3COCH_2CH_2COCo\,(CO)_3PPh_3.$$

La réduction du complexe A par $HCo\,(CO)_4$ a été tentée. Après 2 h de contact à 30° sous atmosphère d'oxyde de carbone entre la solution de $HCo\,(CO)_4$ dans l'hexane [12] et la solution A dans le THF, on n'observe ni absorption, ni dégagement gazeux. La CPG révèle la libération d'un constituant organique dont le spectre de masse indique qu'il s'agit de la méthyléthylcétone ($M^{+\cdot}$ *m/e* 72, CH_3CO^+ *m/e* 43).

Les opérations ci-dessus peuvent se résumer par le schéma réactionnel suivant :

$$CH_3COCH_2CH_2COCl + LiCo(CO)_4 \xrightarrow{-2CO} A \begin{cases} \xrightarrow{PPh_3,\ -CO} B \\ \xrightarrow{HCo(CO)_4} CH_3COCH_2CH_3 \end{cases}$$

Le résultat de la réduction fournit une indication importante sur la structure du complexe A : le complexe A comporte une liaison >CH—Co et non une liaison —CO—Co, ce qui implique la perte d'un CO covalent au moment de sa formation.

Nous ne pouvons pas à l'heure actuelle préciser mieux la structure du complexe A, mais il est raisonnable de supposer qu'il est un précurseur du complexe π-oxallyle postulé par Goetz et Orchin [9], *via* un complexe π-oléfinique classique. La réaction stœchiométrique de réduction peut se schématiser comme suit :

$$A \rightleftharpoons CH_3C(=O)CH{=}CH_2\cdot HCo(CO)_3 \rightleftharpoons [CH_3C(\cdots O)\cdots CH{-}CH_3]Co(CO)_3 \xrightarrow{HCo(CO)_4} CH_3C(OH){=}CH{-}CH_3 \longrightarrow CH_3C(=O)CH_2CH_3$$

π-oxallyle

Il est par suite très probable que les étapes ci-dessus se retrouvent dans le cycle catalytique, et qu'elles permettent d'expliquer la sélectivité. Le complexe π-oléfinique évoluant en complexe π-oxallyle et non en complexe σ-alkyle, l'insertion de CO ne peut se produire, et il n'y a pas formation d'aldéhyde mais réduction.

En conclusion, l'hydrogénation catalytique des aldéhydes et cétones α, β-éthyléniques que l'on observe lorsqu'on soumet ces composés aux conditions de l'oxosynthèse, présente un intérêt à la fois pratique et théorique. Les taux de conversion et les sélectivités élevés font que cette méthode catalytique peut trouver sa place en synthèse organique préparative. Quelques aspects du mécanisme postulé peuvent contribuer à expliquer la mauvaise sélectivité rencontrée lors de l'hydroformylation de certains composés éthyléniques.

(*) Séance du 6 octobre 1975.

(1) R. Lai et E. Ucciani, *Adv. Chem.*, Ser. 132, *Homogeneous Catalysis*, II, Foster et Roth éd., Amer. Chem. Soc., Washington, 1974, p. 1-18.

(2) H. Adkins et G. Krsek, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 3051.

(3) M. Cossu-Jouve, M. C. Savon et E. Ucciani, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 2429.

(4) J. P. Galy, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 4586.

(5) R. Luft, *Thèse Sciences physiques*, Paris, 1959.

(6) C. Paris, G. Torri, L. Élégant et M. Azzaro, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1975, p. 1449.

(7) I. Wender, H. Greenfield et M. Orchin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 2656.

(8) C. Charlot pour les spectres de masse enregistrés sur « Varian Mat » 111.

(9) R. W. Goetz et M. Orchin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 2782.

(10) R. F. Heck et D. S. Breslow, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 2499.

(11) W. R. McClellan, H. H. Hoehn, H. N. Cripps, E. L. Muetterties et B. W. Howk, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 1601.

(12) L. Kirch et M. Orchin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 3597.

Université d'Aix-Marseille III,
Laboratoire de Chimie organique appliquée,
place Victor-Hugo,
13331 *Marseille Cedex* 3.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Conversion des époxydes en oléfines ou épisulfures par les séléniures ou sulfures de phosphines. Effet positif de la contrainte cyclique du réactif phosphoré.* Note (*) de MM. **François Mathey** et **Georges Muller,** présentée par M. Henri Normant.

Les séléniures de phényl-1 diméthyl-3.4 phosphole et phospholène-3 sont de bien meilleurs réactifs que les séléniures de phosphines « ordinaires » pour la conversion des époxydes en oléfines par l'intermédiaire d'épiséléniures instables. L'origine de cet effet réside probablement dans la contrainte cyclique des dérivés des phospholes et phospholènes. De la même façon, les sulfures de phosphole et phospholène correspondants sont meilleurs que les sulfures de phosphines « ordinaires » pour la conversion des époxydes en épisulfures.

La conversion facile des époxydes en oléfines [(1), (2)] ou en épisulfures (3) par réaction avec les séléniures ou sulfures de phosphines a été décrite récemment dans la littérature. Un mécanisme commun, faisant intervenir un intermédiaire phosphoré pentacoordiné, a été proposé.

$$\text{époxyde} + R_3P{=}Y \longrightarrow \text{intermédiaire pentacoordiné (P–O–C–C–Y)} \longrightarrow \text{épi-Y} + R_3PO$$

Pour Y = Se, l'épiséléniure instable se décompose pour donner l'oléfine correspondante. Selon les théories récentes sur la relation entre contrainte cyclique et réactivité (4), le fait d'incorporer l'atome de phosphore dans un cycle tendu, devrait favoriser la formation du phosphorane intermédiaire et de ce fait améliorer le rendement de ces réactions. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons comparé les rendements en oléfines et épisulfures obtenus à partir de quelques époxydes en utilisant les réactifs phosphorés suivants :

$n\,(C_4H_9)_3\,P{=}Y$; $(C_6H_5)_3\,P{=}Y$; phényl-1 diméthyl-3.4 phospholène-3 (P-C_6H_5, P=Y) ; phényl-1 diméthyl-3.4 phosphole (P-C_6H_5, P=Y)

	$n(C_4H_9)_3P{=}Y$	$(C_6H_5)_3P{=}Y$	phospholène	phosphole
Y = Se	**1**	**2**	**3**	**4**
Y = S	**1** *a*	**2** *a*	**3** *a*	**4** *a*

L'angle moyen $\widehat{CPC}$ dans les sulfures et séléniures de phosphines acycliques est d'environ 106° (5). Dans **3** et **4** les angles $\widehat{CPC}$ intracycliques sont réduits respectivement à environ 94° (6) et environ 90° (7). Nous avons donc pensé que **3** et **4** seraient de bien meilleurs réactifs que **1** et **2**. Ceci est effectivement le cas, *voir* tableaux I et II.

Pour vérifier ces résultats nous avons également fait deux essais compétitifs : lorsque l'on fait réagir un mélange 1/1/1 d'oxyde de cyclooctène, de **2** et de **4** en présence d'acide trifluoroacétique on obtient un rapport oléfine/époxyde de 70/30 et l'on récupère le dimère de l'oxyde de phosphole **4** *b* (Y = O) avec un rendement de 68 % (**4** *b* se dimérise spontanément même à très basse température). Il n'y a pratiquement pas d'oxyde de triphénylphosphine **2** *b* (Y = O) dans le mélange réactionnel.

TABLEAU I

Synthèse des oléfines

Oléfine	Catalyseur	Rapport oléfine/époxyde 1	2	3	4
Styrène..........	sans	13/87	45/55	45/55	60/40
Cyclohexène......	CF_3COOH	–	100/0	–	100/0
Cyclohexène......	sans	4/96	7/93	8/92	14/86
Cyclooctène......	CF_3COOH	25/75	50/50	66/34	70/30

Lorsqu'on effectue la même réaction avec l'oxyde de cyclohexène, la conversion de l'époxyde en oléfine est quantitative et l'on récupère le dimère de **4** *b* avec un rendement de 98 %. Il n'y a pas formation de **2** *b*. Ces résultats montrent que dans un mélange de **2** et de **4**, seul **4** réagit.

TABLEAU II

Synthèse des épisulfures

Épisulfure	Rapport épisulfure/époxyde 1 *a*	2 *a*	3 *a*	4 *a*
Sulfure de styrène..........	91/9	87/13	91/9	92/8
Sulfure de cyclohexène......	100/0	100/0	100/0	100/0
Sulfure de cyclooctène......	22/78	27/73	40/60	48/52
Sulfure de cyclopentène.....	44/56	82/18	100/0	100/0

D'un point de vue pratique, nous pensons que l'utilisation des dérivés du phosphole et du phospholène pour ces réactions est pleinement justifiée par leur raisonnable accessibilité et leur plus grande réactivité en comparaison avec les dérivés des triphényl ou tributylphosphines.

Dans le cas du phosphole, l'élimination facile du sous-produit phosphoré constitue un avantage supplémentaire; le dimère de **4** *b* est très peu volatil (F 277°C), pratiquement insoluble dans les solvants organiques tels que l'hexane, l'éther ou le tétrachlorure de carbone et possède une grande polarité qui permet des séparations chromatographiques faciles (sur gel de silice, le dimère n'est pas élué par l'hexane, le benzène, le chloroforme, etc. il est seulement élué par des mélanges très polaires tels que méthanol-acétate d'éthyle).

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — *Séléniure de phényl*-1 *diméthyl*-3.4 *phospholène*-3, **3**. — On ajoute 27,1 g (0,142 mole) de phényl-1 diméthyl-3.4 phospholène-3 [8] à une suspension de 11,9 g (0,15 atome-gramme) de sélénium dans 300 ml de benzène et on chauffe à reflux, pendant 20 h sous argon. On filtre le mélange réactionnel et on chasse le benzène. Rende-

ment 33 g (87 %). F 88-89°C (méthanol). $C_{12}H_{15}PSe$: calculé %, C 53,54; H 5,62; trouvé, C 53,38; H 5,65. RMN ($CDCl_3$) $\delta = 7,92$ (m, 2 H, H ortho de C_6H_5) 7,51 (m, 3 H, H meta-para de C_6H_5) 3,21 (d, 4 H, CH_2-P, J = 10 Hz), 1,79 (s, 6 H, CH_3).

*Sulfure de phényl-*1 *diméthyl-*3.4 *phospholène-*3, **3** *a.* — On chauffe à reflux sous argon pendant 3 h un mélange de 11,5 g d'oxyde de phényl-1 diméthyl-3.4 phospholène-3 ([9]) et de 18,6 g de pentasulfure de phosphore dans 200 ml de toluène. On refroidit et on hydrolyse par 250 ml d'une solution saturée de carbonate de sodium. On filtre, décante la couche toluénique, lave à l'eau et sèche sur sulfate de sodium. On chasse le toluène.

Le sulfure cristallise spontanément. Rendement 9,2 g (74 %) F 78°C (éthanol).

Les synthèses et propriétés physiques de **4** et **4** *a* sont décrites par ailleurs [([10]), ([12])].

Synthèse des oléfines. — On ajoute 0,02 mole d'époxyde à une solution de 0,02 mole de séléniure de phosphine dans 50 ml de chlorure de méthylène. On ajoute éventuellement 0,02 mole d'acide trifluoroacétique. Le mélange ainsi obtenu est chauffé à reflux pendant 2 h 30 mn sous argon. On refroidit, filtre le sélénium. On neutralise, si nécessaire, en agitant avec une solution de bicarbonate de sodium. On sèche la couche organique sur sulfate de sodium. Le mélange est analysé par chromatographie en phase vapeur (SE 30).

Le même procédé est utilisé pour la synthèse des épisulfures. Dans ce cas, cependant, on ajoute toujours de l'acide trifluoroacétique et il n'y a pas de formation de précipité.

Dans les essais compétitifs, on évapore le mélange organique à sec après analyse en CPV, et on chromatographie le résidu sur gel de silice. Les séléniures n'ayant pas réagi éluent en tête avec un mélange chloroforme/acétate d'éthyle (60/40). On recueille également des traces de **2** *b*. Le dimère de **4** *b* est ensuite élué avec un mélange méthanol/acétate d'éthyle. (20/80).

(*) Séance du 6 octobre 1975.

([1]) D. L. J. Clive et C. V. Denyer, *Chem. Commun.*, 1973, p. 253.
([2]) T. H. Chan et J. R. Finkenbine, *Tetrahedron Letters*, 1974, p. 2091.
([3]) T. H. Chan et J. R. Finkenbine, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 1972, p. 2880.
([4]) R. F. Hudson et C. Brown, *Accounts Chem. Res.*, 5, 1972, p. 204.
([5]) D. E. C. Corbridge, *The Structural Chemistry of Phosphorus*, Elsevier, Amsterdam, 1974, p. 393.
([6]) A. T. McPhail, R. C. Komson, J. F. Engel et L. D. Quin, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1972, p. 874.
([7]) P. Coggon et A. T. McPhail, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1973, p. 1888.
([8]) Obtenu avec un rendement de 58 % par réduction de l'oxyde correspondant ([9]) par un excès 2,7/1 de trichlorosilane sans triéthylamine, suivant la méthode décrite par H. Fritzche, M. Hasserodt et F. Korte, *Chem. Ber.*, 98, 1965, p. 171. Ses propriétés physiques sont décrites par ailleurs ([10]).
([9]) W. B. McCormack, Brevet U.S. 2.663.737, *Chem. Abstr.*, 49, 1955, p. 7601 *a.*
([10]) F. Mathey, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1066.
([11]) F. Mathey et R. Mankowski-Favelier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 4433.
([12]) F. Mathey, *Tetrahedron*, 28, 1972, p. 4171.

Institut National de Recherche chimique appliquée,
Centre de Recherche,
91710 *Vert-le-Petit.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation et réduction électrochimique d'α-cyano β-nitrostyrènes.* Note (*) de MM. **Christian Bellec, Roger Colau, Stéphane Deswarte, Jean-Christophe Doré** et **Claude Viel**, présentée par M. Henri Normant.

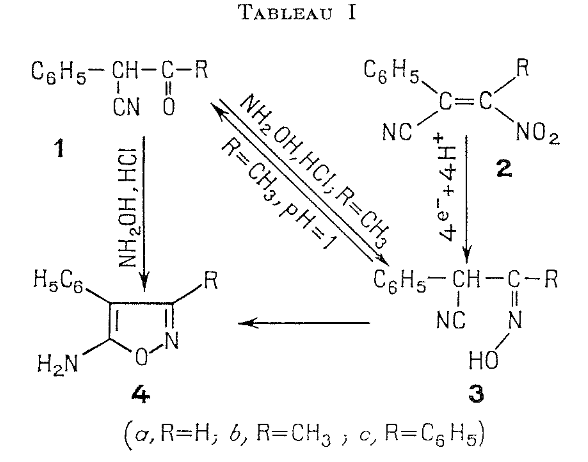
Les α-cyano β-nitrostyrènes sont préparés par nitration, à l'aide du peroxyde d'azote, des α-cyanostyrènes correspondants. Leur réduction électrochimique engendre les oximes α-cyanées qui conduisent, selon les conditions opératoires, par cyclisation ou hydrolyse, soit aux amino-5 isoxazoles, soit aux β-cétonitriles.

Poursuivant notre étude [(1), (2)] des dérivés de nitriles β-carbonylés, nous étudions les produits obtenus par action de l'hydroxylamine sur ces composés.

Il est connu [(3), (4)] que dans cette réaction on obtient facilement des amino-5 isoxazoles **4**. Dans le cas de la phényl-1 cyano-1 propanone **1** *b*, il est possible d'isoler l'oxime correspondante **3** *b* (4) qui est le précurseur linéaire. Par contre, avec le phénylcyanoacétaldéhyde **1** *a* et la phénylcyanoacétophénone **1** *c*, il n'est pas possible de déceler l'oxime quelles que soient les conditions opératoires; l'hydroxylamine réagit à chaud sur **1** *a* pour donner le phénylcyanacétamide (5).

Il était donc nécessaire de s'assurer que dans tous les cas, le précurseur de l'isoxazole **4** est l'oxime **3**.

TABLEAU I



Une autre voie d'accès aux oximes est la réduction électrochimique des composés nitrés éthyléniques (6). Nous avons donc préparé certains cyanostyrènes β-nitrés de type **2**.

1. Synthèse. — Ayant montré précédemment [(7), (8)] que les β-nitro α-phénylcinnamonitriles **2** *c* s'obtiennent quantitativement par nitration directe des α-cyanostilbènes à l'aide du peroxyde d'azote, nous avons pensé généraliser cette méthode à la nitration de l'atroponitrile et à celle de l'α-phénylcrotononitrile afin d'obtenir les composés **2** *a* et **2** *b*.

La nitration de l'atroponitrile et de ses homologues β-alcoylés nécessite des conditions opératoires précises : peroxyde d'azote en solution chloroformique introduit à 0° dans une

solution équimolaire d'atroponitrile dans le même solvant; temps de contact ne dépassant pas 15 mn; traitement immédiat du mélange réactionnel comme il a été indiqué à propos de la nitration des α-cyanostilbènes [(7), (8)].

Contrairement à ce que l'on avait observé pour la nitration de l'α-phénylcinnamonitrile **5** *c*, pour laquelle l'intermédiaire saturé dinitré **6** *c* peut être isolé quantitativement (F 116°5) (8), il convient de signaler qu'en séries atroponitrile et β-alcoylatroponitrile, leur instabilité n'a pas permis leur isolement.

Tableau II

(a, R=H; b, R=CH_3)

Ces résultats montrent que la méthode de nitration par le peroxyde d'azote que nous avons mise au point précédemment pour des styrènes disubstitués en β par au moins un groupement électroattracteur, est parfaitement généralisable à des styrènes portant un tel groupement en α, qu'ils soient ou non substitués en β.

Ont été ainsi obtenus les α-cyano β-nitrostyrènes de configuration (E) : **2** *a*, 70 %, F 72° (CH_3OH); **2** *b*, 85 %, F 115° (C_2H_5OH); **2** *c*, 66 %, F 95°5 (CH_3OH).

L'isomérisation (E) → (Z) de ces dérivés est aisément réalisée avec d'excellents rendements par irradiation de leur solution éthanolique à l'aide d'une lampe haute pression à vapeur de mercure, « Philips » HP 125 : **2** *a* → **7** *a* (100 %), F 100° (CH_3OH), **2** *c* → **7** *c* (100 %), F 171° (CH_3OH). Par contre, **2** *b* ne s'isomérise que partiellement en **7** *b* ($\simeq$ 65 %). Il s'agit ici d'un équilibre.

La RMN nous a permis de suivre l'isomérisation dans les cas étudiés et d'établir les configurations; celles-ci ayant été confirmées par la mesure des moments dipolaires.

2. Électroréduction. — *a. Polarographie.* — Les cyanonitrostyrènes 2 *a*, 2 *b* et 2 *c* résistent mal aux milieux alcalins. Nous avons ici limité notre étude aux domaines de pH où la stabilité de ces dérivés permet des réductions à potentiel contrôlé. Le potentiel de demi-vague varie linéairement avec le pH. Pour **2** *a*, par exemple, $E_{1/2}$ varie de O V (pH 1,2) à −0,28 V (pH 7,15).

b. Étude à potentiel contrôlé. — 1° *En milieu neutre.* — Les comportements des cyanonitrostyrènes **2** *a*, **2** *b*, **2** *c* et **7** *c* sont semblables. Par exemple, en solution diluée (E −0,6 V, *c* 2.10^{-3}M, pH 7,7, 25 % CH_3CN), **2** *a* conduit quantitativement par un processus à

quatre électrons, au phényl-4 amino-5 isoxazole **4** *a* (F 98°) ([4]), également obtenu par électrolyse préparative. Pour **2** *b* et **2** *c*, on isole respectivement **4** *b* (F 70°) et **4** *c* (F 161°), identifiés par comparaison avec des échantillons de référence synthétisés selon [([3]), ([4])].

2° *En milieu acide.* — Les électrolyses mettent encore en jeu 4 électrons par molécule. Une électrolyse de **2** *b* (pH 0,85; E −0,30 V; *c* 2.10^{-3}M; 25 % CH_3CN) conduit finalement à la phényl-1 cyano-1 propanone **1** *b* (100 %; F 92°), isolée aussi par électrolyse réparative et identifiée par référence avec un échantillon synthétique ([9]).

En fait, le produit engendré par la réduction est l'oxime **3** *b* qui s'hydrolyse rapidement : nous l'avons constaté sur un échantillon préparé à partir de la cétone correspondante ([4]) et placé dans les mêmes conditions. Dans les deux cas, l'hydroxylamine libérée est dosée par sa vague anodique en milieu alcalin. Les comportements de **2** *a*, **2** *c* et **7** *c* sont différents de celui de **2** *b*. Des électrolyses en solution 2.10^{-3}M, E −0,40 V, respectivement 30 et 60 % CH_3CN, pH 1,30 et 0,84 pour **2** *a* et **2** *c* conduisent à un produit fugace qui se transforme quantitativement en isoxazoles **4** *a* et **4** *c*. Il est logique d'admettre que ce produit est l'oxime **3** *a* ou **3** *c*.

Nous avons donc cherché à isoler ces oximes par électrolyses préparatives.

Malgré les précautions prises pour les obtenir seules (température, rapidité de l'électrolyse, etc.), nous n'avons isolé dans tous les cas qu'un mélange de celles-ci et d'amino-5 isoxazoles isomères. Par exemple, la réduction de 1 g de **2** *c* dans 200 cm^3 d'une solution aqueuse à 60 % de CH_3CN, pH 0,85, E −0,45 V, permet d'isoler 730 mg d'un solide de formule $C_{15}H_{12}N_2O$. De façon analogue, **2** *a* conduit à un solide de formule brute $C_9H_8N_2O$. Les spectres infrarouges (KBr) de ces substances présentent notamment une bande à 2 250 cm^{-1} pour la première, à 2 260 cm^{-1} pour la seconde. Ces bandes sont attribuables à un nitrile non conjugué, caractéristique de la présence de **3** *a* et **3** *c*. Les spectres RMN (DMSO d_6) ne présentent pas de pics attribuables à **3** *a* et **3** *c* mais sont identiques à ceux de **4** *a* et **4** *c*. Ceci est dû à la cyclisation très rapide de l'oxime en solution. Cette cyclisation est suivie par spectrophotométrie ultraviolette (par exemple, pour $C_9H_8N_2O$, apparition progressive d'une bande de λ_{max} 258 nm due à **4** *a*; ε 13 500 dans CH_3OH).

Ces résultats montrent bien que les réductions électrochimiques des α-cyano β-nitrostyrènes **2** engendrent l'oxime **3**. A l'exception de **3** *b* qui s'hydrolyse en milieu acide, on observe dans tous les autres cas la cyclisation en amino-5 isoxazole **4**.

S'il n'a pas été possible de déterminer par RMN la configuration des β-cyanocétoximes **3** *a* et **3** *c*, leur cyclisation aisée en amino-5 isoxazoles **4** *a* et **4** *c* laisse supposer une disposition des groupes nitrile et hydroxyle de l'oxime favorable à la cyclisation, donc une configuration (Z) pour ces oximes. Cette hypothèse est confirmée par les données RMN de la littérature : nous avons pu préparer par synthèse la cyanocétoxime **3** *b* dont le spectre RMN (DMSO d_6) montre un méthyle à $1{,}73.10^{-6}$, valeur proche de celles indiquées pour ce groupement dans les oximes (Z) (1,8 à $1{,}9.10^{-6}$) ([10]), alors que pour les oximes (E), on observe un déplacement chimique de ce groupement compris entre 1,05 et $1{,}2.10^{-6}$ ([10]).

En conclusion, nous montrons dans cette Note que la réduction électrochimique des α-cyano β-nitrostyrènes engendre une oxime de configuration (Z) qui est le précurseur d'un amino-5 isoxazole.

(*) Séance du 6 octobre 1975.

(1) S. Deswarte, C. Bellec, C. Courteix et M. C. Paris, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 411.
(2) P. Souchay, S. Deswarte et C. Bellec, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1457.
(3) R. Walther et G. P. Schickler, *J. prakt. Chem.*, 55, (2), 1897, p. 342.
(4) G. Adembri, E. Belgodère, G. Speroni et P. Tedeschi, *Boll. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna*, 23, 1965, p. 255.
(5) C. Bellec, R. Colau, S. Deswarte et C. Viel (à paraître).
(6) L. Holleck et D. Jannakoudakis, *Z. Naturforsch.*, 16 *b*, 1961, p. 396.
(7) J. C. Doré et C. Viel, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1675.
(8) J. C. Doré et C. Viel, *Eur. J. Med. Chem.*, 9, 1974, p. 673.
(9) E. C. Horning et A. F. Finelli, *Organic Syntheses Coll.*, vol. 4, 1963, p. 461.
(10) A. Belly, R. Jacquier, F. Petrus et J. Verducci, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 330.

Ch. B. et S. D. :
Laboratoire de Chimie des Hétérocycles,
Université Pierre-et-Marie-Curie,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris Cedex* 05;

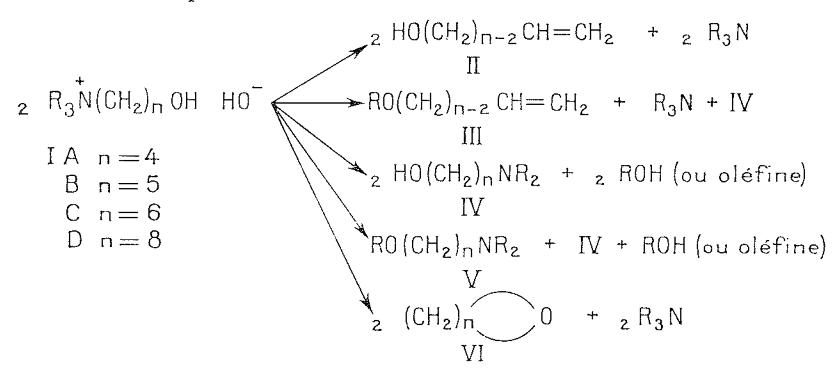
R. C., J.-Ch. D. et Cl. V. :
Centre d'Études et de Recherches
de Chimie Organique Appliquée,
C.N.R.S.,
2 *à* 8, *rue Henry-Dunant,*
94320 *Thiais.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Décomposition thermique d'hydroxydes d'ω-trialkylammonio alcanols*-1. Note (*) de MM. **Didier Barbry**, **Bruno Hasiak** et **Charles Glacet**, présentée par M. Henri Normant.

La pyrolyse d'hydroxydes d'ω-trialkylammonio alcanols-1 (ω > 3) conduit à la formation d'alcools insaturés et d'aminoalcools; ces produits sont accompagnés de leur éther méthylique lorsque l'ammonium est triméthylé, et d'éthers cycliques lorsque l'azote et l'oxygène sont portés par des carbones en γ ou en δ.

La décomposition d'hydroxydes de triméthylammonio alcools fournit différents composés suivant l'éloignement des fonctions ammonium et alcool : les hydroxyméthylates de diméthylamino-2 alcanols-1 conduisent généralement aux oxirannes ([1]), il en est de même en série cyclanique lorsque les deux fonctions peuvent se présenter dans une configuration relative *trans* [([2]) à ([5])]. En série 1,3, l'élimination en alcénol est la réaction prépondérante [([6]), ([7])]. Les hydroxydes de triméthylammonio-4 alcanols-1 se décomposent par cyclisation en oxolannes [([8]), ([9])]; on obtient également des éthers cycliques en série 1,6 et 1,8 lorsque le carbone en β de l'azote est dépourvu d'hydrogènes [([10]), ([11])]. Peu de dégradations d'hydroxydes de trialkylammonio-5 alcanols-1 sont mentionnées dans la littérature : Karrer ([12]) signale la présence de composés basiques avec l'alcool insaturé lors de la décomposition de l'hydroxyde de pentyl-2 triméthylammonio-5 pentanol-1; la série des alcaloïdes offre, par contre, de nombreux exemples d'obtention d'hétérocycles oxygénés à cinq ou six chaînons à partir d'hydroxydes d'ammonium portant en δ ou en ε de l'azote un hydroxyle alcoolique ou phénolique [([1]), ([13]), ([14])]. Dans une récente publication ([15]), nous avons préparé l'hexène-5 ol-1 par dégradation de l'hydroxyméthylate du diméthylamino-6 hexanol-1, sans toutefois donner l'analyse complète du pyrolysat.

De la décomposition d'hydroxydes d'ammonium portant une fonction alcool en δ, ε, ζ ou ϑ de l'azote, on peut attendre les transformations suivantes :



HYDROXYDES D'ω-TRIMÉTHYLAMMONIO ALCANOLS-1 ($R = CH_3$) :

	Rdt (%)	Composition du pyrolysat (en moles %) II	III	IV	V	VI
I A	90	4,5	1,2	2,6	0,2	91,5
I B	91,5	60,9	10,7	13,5	6	8,9
I C	84,5	66,5	9,0	17,0	7,5	0
I D	97,6	37,8	20,6	23,0	18,6	0

Les hydroxyméthylates de diméthylaminoalcools 1,4 (et 1,2) sont donc ceux qui se prêtent le plus aisément à la formation d'éthers-oxydes cycliques : la réaction met en jeu une attaque nucléophile par l'ion alcoolate formé dans le milieu fortement alcalin, du carbone en α de l'ammonium, processus signalé par [(13), (14)].

Les résultats obtenus montrent que dans les autres cas, c'est la réaction de β élimination en alcénol qui est prépondérante; elle est fortement concurrencée par la substitution sur les méthyles portés par l'azote lorsque s'accroît l'éloignement des fonctions alcool et ammonium.

HYDROXYDES DE TRIALKYLAMMONIO-5 PENTANOLS-1 I B :

	Rdt (%)	Composition du pyrolysat (en moles %) II	III	IV	V	VI	?
I B ($R = C_2H_5$)..........	91,1	0,5	0	95,9	0	0,6	3,0
I B ($R = n\text{-}C_3H_7$)........	86,5	20,2	0	52,0	0	21,7	6,1

L'élimination des hydrogènes en β de l'azote sur les chaînes secondaires R est importante, voire exclusive avec l'ammonium triéthylé; d'autre part, on n'observe plus la présence des éthers III et V.

La formation de dérivés méthoxylés a été signalée par Rapoport (16) puis par de nombreux autres auteurs; Cope et coll. (2) ont montré que les éthers insaturés provenaient d'une réaction intermoléculaire entre l'alcoolate éthylénique et l'ammonium n'ayant pas encore réagi mais, pour expliquer la formation d'aminoéther, concluent à un processus intramoléculaire :

$$(CH_2)_n \, [CH{-}O^- ,\; CH{-}\overset{+}{N}(CH_3)_3] \longrightarrow (CH_2)_n \, [CH{-}OCH_3 ,\; CH{-}N(CH_3)_2]$$

n = 4 ou 6

Cette réaction implique la formation d'un pseudocycle intermédiaire à $x+3$ atomes, fortement défavorisée lorsque $x > 3$ comme le montre l'absence d'oxacyclanes VI à plus de six chaînons. Pour vérifier que les aminoéthers V pouvaient être également issus d'une réaction intermoléculaire, nous avons décomposé l'hydroxyde de tétraméthylammonium VII en présence de IV B ($R = n\text{-}C_3H_7$) puis de I B ($R = n\text{-}C_3H_7$) : le produit principal est dans les deux cas le dipropylamino-1 méthoxy-5 pentane VIII :

	Rdt (%)	Composition du pyrolysat (en moles %) II	III ($R = CH_3$)	IV	VI	VIII	?
VII + IV B ($R = n\text{-}C_3H_7$).........	87,0	0	0	4,0	0	96,0	0
VII + I B ($R = n\text{-}C_3H_7$)...........	85,2	16,5	0,9	7,4	4,7	64,4	6,2

Les iodures de I B ($R = C_2H_5$ et $R = n\text{-}C_3H_7$) étaient inconnus; les hydroxydes d'ammonium quaternaire sont préparés par traitement de ces sels par un excès d'hydroxyde d'argent; la décomposition de l'hydroxyde d'ammonium n'intervient

qu'après concentration de sa solution aqueuse sous vide partiel : elle est franche entre 90 et 110°, la pression étant ajustée de façon à distiller les produits de réaction dès leur formation. Les composés obtenus au cours des pyrolyses étaient tous connus, à l'exception de V D et VIII; ils ont été identifiés par leurs constantes physiques, leurs spectres infrarouge et de RMN, ainsi que par comparaison avec des échantillons authentiques ou par des produits de transformation; seuls III A et V A n'ont pu être isolés à l'état pur en raison de leur faible quantité; leur structure a été établie par filiation avec les composés obtenus dans les autres pyrolyses.

Des résultats plus détaillés seront publiés dans un autre périodique.

(*) Séance du 6 octobre 1975.

(1) A. C. Cope et E. R. Trumbull, *Organic Reactions*, J. Wiley and Sons, 11, 1959, p. 317.
(2) A. C. Cope, E. Ciganek et J. Lazar, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 2591.
(3) M. Svoboda et J. Sicher, *Coll. Czec. Chem. Comm.*, 23, 1958, p. 1540.
(4) P. Potin et R. Wylde, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4445.
(5) J.-C. Rossi, R. Granger, J.-P. Girard et J.-P. Chapat, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 3462.
(6) V. J. Traynelis et J. G. Dadura, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 686 et p. 1813.
(7) M. Bartok, A. Molnar et K. Kovacs, *Acta Chimica*, 58, 1968, p. 337; *ibidem*, 59, 1969, p. 133.
(8) N. R. Easton et V. B. Fish, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 2547.
(9) H. W. Bersch et G. Hubner, *Arch. Pharm.*, 291, 1958, p. 88.
(10) H. W. Bersch, R. Meyer, A. V. Mletzko et K. H. Fischer, *Arch. Pharm.*, 291, 1958, p. 82.
(11) H. W. Bersch et G. Hubner, *Arch. Pharm.*, 295, 1962, p. 95.
(12) P. Karrer, F. Canal, K. Zohner et R. Widmer, *Helv. Chim. Acta*, 11, 1928, p. 1062.
(13) H. L. Holmes et G. Stork, *The Alkaloids*, Academic Press, 2, 1952, p. 1, 161 et 219.
(14) K. W. Bentley, *Chemistry of Carbon Compounds*, Elsevier, 4 C, 1960, p. 2058.
(15) D. Barbry et B. Hasiak, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).
(16) H. Rapoport, *J. Org. Chem.*, 13, 1948, p. 714; H. Rapoport et G. B. Payne, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 2630.

Laboratoire de Chimie Organique 1,
Université des Sciences et Techniques de Lille,
B. P. n° 36,
59650 *Villeneuve-d'Ascq*.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la généralisation de la réaction d'Ivanov.* Note (*) de

MM. **Moncef Bellassoued**, **François Dardoize**, **Marcel Gaudemar** et Mlle **Nicole Goasdoue**, présentée par M. Henri Normant.

La déprotonation en α de l'acide butyrique ou isobutyrique est facilement réalisée par le di-isopropylamidure de magnésium. La condensation des aldéhydes ou des cétones avec le réactif obtenu conduit aux β-hydroxyacides normalement attendus. Cette suite réactionnelle a été étendue aux amides.

La réaction d'Ivanov ([1]) — déprotonation en α d'un acide par un organomagnésien, puis condensation avec un dérivé carbonylé — se rapporte, dans sa forme originale, aux acides aromatiques du type $\mathrm{Ar-\underset{|}{C}H-COOH}$. Elle a été ensuite étendue aux acides $\mathrm{Cl-\underset{|}{C}H-COOH}$ et $\mathrm{Y-\underset{|}{C}H-COOH}$, où Y représente des systèmes π très variés ([2]). Il est donc nécessaire que le proton partant soit activé, non seulement par le groupe carboxyle, mais également par un second groupe attracteur. Il en résulte que, à notre connaissance, les complexes d'Ivanov n'ont pas été préparés à partir des acides aliphatiques ordinaires.

Il est toutefois curieux de constater que les dérivés di-lithiens de ces derniers sont facilement accessibles par diverses méthodes [([3]), ([4])], notamment en opposant l'acide au di-isopropylamidure de lithium.

Il nous a donc paru probable que le di-isopropylamidure de magnésium — suffisamment basique pour déprotoner et suffisamment encombrant pour ne pas s'aditionner au groupe carboxyle — pourrait ouvrir la voie vers les complexes d'Ivanov à partir des acides aliphatiques. Cette hypothèse était étayée, du reste, par le fait que, depuis de nombreuses années, le di-isopropylamidure de magnésium, et les aminomagnésiens en général, sont employés dans des réactions de type aldolique entre cétones [([5]), ([6])], esters [([7]), ([8]), ([9])], ou entre cétones et esters [([10]), ([11])]. Or, il est maintenant bien admis que le point commun à ces réactions est l'attaque par le nucléophile d'un proton situé en α du groupe attracteur.

Effectivement, si l'on oppose un acide aliphatique à deux équivalents de di-isopropylamidure de magnésium, il se forme sans difficulté le complexe d'Ivanov correspondant :

$$\mathrm{\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>CH-COOH+2\,(\mathit{i}\text{-}Pr)_2NMgBr^{**}} \rightarrow \mathrm{\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>C=C(OMgBr)_2^{*}+2\,(\mathit{i}\text{-}Pr)_2NH},$$

$$\left\{\begin{array}{ll}R=Et, & R'=H,\\ R=R'=Me. & \end{array}\right.$$

(*) Cette écriture a été adoptée sans préjuger de la structure réelle du complexe.

(**) Remarque analogue à propos de la structure mixte ou symétrique de l'aminomagnésien.

Il suffit ensuite de faire réagir ce complexe avec un aldéhyde ou une cétone pour obtenir, après hydrolyse acide, le β-hydroxyacide attendu :

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>C=C(OMgBr)_2 \xrightarrow[(2)\ H_3O^+]{(1)\ >C=O} >\underset{OH}{\underset{|}{C}}-\overset{R}{\overset{|}{\underset{R'}{\underset{|}{C}}}}-COOH.$$

Nos premiers résultats sont groupés dans le tableau I.

Tableau I

Rendements calculés par rapport au substrat ajouté
(80 % de la quantité théorique du métallique)

Acides	Dérivés carbonylés	Hydroxyacides	Rdt %
Et–CH$_2$–COOH	Φ–CHO	Φ–CHOH–CH(Et)–COOH	75
» »	cyclohexanone (C$_6$H$_{10}$=O)	1-hydroxycyclohexyl–CH(Et)–COOH (OH)	43
(Me)$_2$CH–COOH	Φ–CHO	Φ–CHOH–C(Me)$_2$–COOH	69
» »	cyclohexanone (C$_6$H$_{10}$=O)	1-hydroxycyclohexyl–C(Me)$_2$–COOH (OH)	65

Cette suite de réactions a été facilement transposée à la synthèse des β-hydroxyamides et des β-aminoamides à partir des amides (tableau II).

Tableau II

Amides	Dérivés carbonylés ou imine	Hydroxyamides ou aminoamide	Rdt (%)
Et–CH$_2$–CON (Et)$_2$	Φ–CHO	Φ–CHOH–CH (Et)–CON (Et)$_2$	88
Et–CH$_2$–CON (Me)$_2$	»	Φ–CHOH–CH (Et)–CON (Me)$_2$	90
(Me)$_2$ CH–CON (Et)$_2$	»	Φ–CHOH–C (Me)$_2$–CON (Et)$_2$	85
Et–CH$_2$–CON (Et)$_2$	Φ–CH=N–Me	Φ–CH (NHMe)–CH (Et)–CON (Et)$_2$	65

Lorsque l'acide est remplacé par son ester méthylique, éthylique ou isopropylique nous observons, en accord avec [(7) à (9)], une réaction de Claisen. Dans le cas des esters de triméthylsilyle, il se forme les β-céto-acides avec de bons rendements.

A partir des nitriles, la formation du complexe de type Ivanov échoue également. Toutefois, si l'on introduit *en même temps* le nitrile et le benzaldéhyde dans l'aminomagnésien, on isole, après hydrolyse, le β-hydroxynitrile cherché avec un rendement moyen.

Nous poursuivons l'application de cette méthode à diverses fonctions bi et trivalentes et nous étudions, en particulier, l'effet des solvants capables d'exalter le caractère nucléophile de l'aminomagnésien.

(*) Séance du 6 octobre 1975.

([1]) D. Ivanov et A. Spassov, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1931, p. 19, 371 et 377.
([2]) B. Blagoev et D. Ivanov, *Synthesis*, 1970, p. 615 (réf. citées).
([3]) D. Ivanov, G. Vassilev et I. Panayotov, *Synthesis*, 1975, p. 83 (réf. citées).
([4]) B. Angelo, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 1848.
([5]) J. Collonge, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1934, p. 1101.
([6]) W. D. Garden et F. D. Gunstone, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 2650.
([7]) C. R. Hauser et H. G. Walker, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 295.
([8]) F. C. Frostick et C. R. Hauser, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 1350.
([9]) J. Munch-Petersen et C. R. Hauser, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 770.
([10]) K. Sisido, H. Nosaki et O. Kurihara, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 6254
([11]) J. Munch-Petersen, *Acta Chem. Scand.*, 7, 1953, p. 1041.

Laboratoire de synthèse organométallique,
Université Pierre-et-Marie-Curie,
11, *quai Saint-Bernard,*
Bât. F,
75005 *Paris.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Enthalpies de mélange du chloroforme, de l'orthoformiate et de l'orthoacétate d'éthyle avec la triéthylamine à* 298,15 K.

Note (*) de M. **Paul Bourrelly**, Mme **Michèle Gentil**, MM. **Daniel Olschwang** et **Jacques Rey**, présentée par M. Paul Laffitte.

La microcalorimétrie a été utilisée pour déterminer les enthalpies de mélange de deux orthoesters avec la triéthylamine. Ces résultats ont été comparés avec ceux obtenus par le mélange du chloroforme et de la même amine : ils excluent l'existence d'un complexe stable 1-1 orthoformiate-triéthylamine. La sensibilité de la méthode paraît convenable pour l'étude d'un hydrogène porté par un carbone décrit par une hybridation sp^3.

INTRODUCTION. — Il est connu que l'hydrogène porté par le carbone fonctionnel de l'orthoformiate d'éthyle $HC(OC_2H_5)_3$ n'est pas aisément substituable par un métal alcalin, et ceci, malgré la présence dans la molécule de trois hétéroatomes très électronégatifs (1).

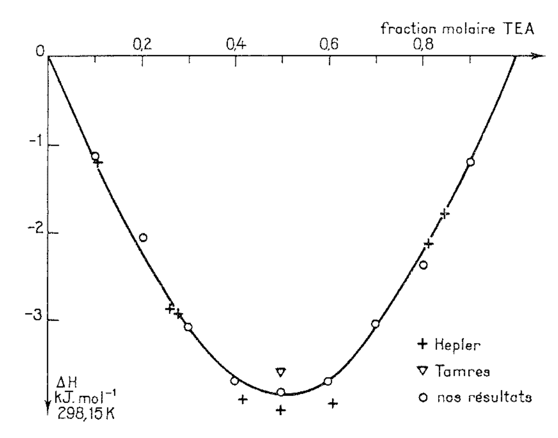


Fig. 1. — Variation de l'enthalpie de mélange chloroforme-triéthylamine en fonction de la fraction molaire de l'amine.

Il convenait donc d'étudier, par une méthode physicochimique appropriée, la mobilité de cet hydrogène.

Contrairement aux résultats publiés sur le chloroforme [(2), (3)], les différentes méthodes spectroscopiques classiques, notamment infrarouge et RMN, ne donnent pas de résultats significatifs sur l'interaction de l'orthoformiate d'éthyle avec un accepteur de proton tel que la triéthylamine.

Les énergies correspondant à des interactions de ce type étant donc faibles, la microcalorimétrie nous a paru une méthode de choix pour les mettre en évidence.

Afin de vérifier la validité de cette dernière, l'enthalpie de mélange du chloroforme et de la triéthylamine a été préalablement déterminée. La méthode a donc été utilisée pour mesurer l'enthalpie de mélange à 298,15 K de l'orthoformiate d'éthyle avec l'amine.

En vue d'éliminer la contribution qui serait spécifique de l'hydrogène étudié de l'orthoformiate d'éthyle, des mesures analogues ont été effectuées sur le système orthoacétate d'éthyle $CH_3C(OC_2H_5)_3$-triéthylamine.

Méthode expérimentale. — Les composés utilisés ont été purifiés par distillations successives sur une colonne à bande tournante, et l'absence d'impuretés contrôlée par spectroscopie infrarouge, méthode particulièrement sensible pour déceler la présence de traces de dérivés carbonylés.

Nous utilisons un calorimètre à flux de type Tian-Calvet [(4), (5)]. Les deux composés sont placés dans un tube en U, et séparés par un joint de mercure (6). Le mélange est réalisé à l'aide d'un balancement de l'appareil.

L'étalonnage se fait par effet Joule, après chaque expérience, *in situ*, pour se trouver dans les mêmes conditions de capacité calorifique.

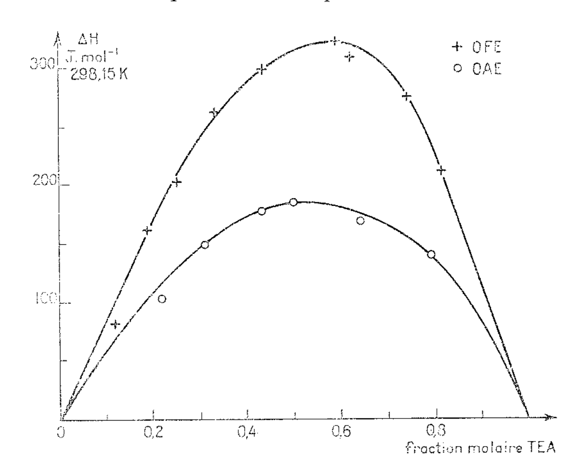


Fig. 2. — Variations des enthalpies de mélange orthoformiate d'éthyle-triéthylamine et orthoacétate d'éthyle-triéthylamine en fonction de la fraction molaire de l'amine.

La précision déterminée est de l'ordre de 5 % dans le domaine de fraction molaire variant de 0,1 à 0,9.

La non-transformation chimique accidentelle du mélange est toujours vérifiée par spectroscopie infrarouge en fin de manipulation.

Résultats. — Les enthalpies molaires de mélange du chloroforme avec la triéthylamine à 298,15 K en fonction de la fraction molaire x_1 de la triéthylamine sont données dans le tableau I :

Tableau I

Enthalpies de mélange $CHCl_3$ — N $(Et)_3$ *à* 298,15 K

x_1	ΔH_M (kJ.mol^{-1})	x_1	ΔH_M (kJ.mol^{-1})
0,1000.......	−1,15	0,6000.......	−3,70
0,2000.......	−2,08	0,6986.......	−3,05
0,3000.......	−3,09	0,8000.......	−2,37
0,3992.......	−3,70	0,9000.......	−1,19
0,5000.......	−3,83		

Ces résultats sont portés sur la figure 1, ainsi que ceux de L.G. Hepler et D.V. Fenby d'une part (7), et celui de M. Tamrès et coll. d'autre part (8), mesures faites également à 298,15 K, avec une précision de 3 %.

L'accord se révèle satisfaisant, et compatible avec le domaine d'incertitude annoncé, ce qui établit la validité de la méthode utilisée.

TABLEAU II

Enthalpies de mélange HC $(OEt)_3$ + N $(Et)_3$ *à* 298,15 K

x_1	ΔH_M (J.mol^{-1})	x_1	ΔH_M (J.mol^{-1})
0,118 5........	+81	0,589 4........	+323
0,189 8........	+161	0,619 2........	+310
0,251 0........	+202	0,739 8........	+276
0,330 7........	+262	0,809 6........	+212
0,430 5........	+299		

Celle-ci a donc été appliquée aux deux orthoesters orthoformiate et orthoacétates d'éthyle. Les enthalpies de mélange respectives avec la triéthylamine figurent sur les tableaux II et III (x_1 étant la fraction molaire de la triéthylamine, les essais étant toujours effectués à 298,15 K).

TABLEAU III

Enthalpies de mélange CH_3C $(OEt)_3$ + N $(Et)_3$ *à* 298,15 K

x_1	ΔH_M (J.mol^{-1})	x_1	ΔH_M (J.mol^{-1})
0,217 0........	+102	0,499 0........	+185
0,313 4........	+149	0,642 4........	+169
0,430 3........	+177	0,791 9........	+140

Les courbes tracées à partir de ces résultats sont présentées sur la figure 2.

Il apparaît que les enthalpies de mélange de l'orthoformiate avec la triéthylamine sont, d'une part, faibles et positives, contrairement au cas du chloroforme (7), et, d'autre part, nettement supérieures à celles, toujours, positives, obtenues en substituant l'hydrogène, porté par le carbone fonctionnel, par un groupement méthyle.

En conséquence, il est possible dès à présent d'exclure pour l'orthoester l'existence d'un complexe stable 1-1 avec l'amine, ce qui n'est pas en désaccord avec les propriétés chimiques du proton étudié (1).

Néanmoins, la sensibilité de la méthode permet de mettre parfaitement en évidence le phénomène d'auto-association de l'orthoformiate d'éthyle, sans que ce phénomène soit lié à une liaison hydrogène quelconque (simple effet stérique modifiant l'attraction dipôle-dipôle), ce qui est tout à fait comparable à l'effet produit par l'hydrogène d'un aldéhyde aliphatique (9).

Il convient maintenant de mettre la méthode en œuvre pour des molécules du même type de structure, mais possédant des hétéroatomes différents.

(*) Séance du 13 octobre 1975.

(1) H. NORMANT et Th. CUVIGNY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1881.
(2) G. PIMENTEL, *The Hydrogen Bond*, W. H. Freeman and Co., San Francisco, 1960.
(3) C. HUGGINS et G. PIMENTEL, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 1244.
(4) E. CALVET et H. PRAT, *Microcalorimétrie, applications physicochimiques et biologiques*, Masson, Paris, 1956.
(5) E. CALVET et H. PRAT, *Récents progrès en microcalorimétrie*, Dunod, Paris, 1958.
(6) P. LAMY, *D.E.S.*, Marseille, 1969.
(7) L. G. HEPLER et D. V. FENBY, *J. Chem. Thermodynamics*, 5, 1973, p. 471.
(8) M. TAMRES, S. SEARLES, E. LEIGHLY et D. MOHRMAM, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 3984.
(9) B. MARONGIU, H. BROS, M. COTEN et H. V. KEHIAIAN, *J. Chim. Phys.*, 72, 1975, p. 375.

U.E.R. de Chimie,
Université de Provence,
place Victor-Hugo,
13331 *Marseille Cedex* 03.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Distribution du zirconium entre une phase d'acide di-2-éthyl-hexyl phosphorique dilué dans le dodécane et une phase aqueuse d'acide nitrique.* Note (*) de MM. **Jean-Louis Carbonnier** et **Tivadar Kikindaï**, présentée par M. Paul Laffitte.

L'extraction du zirconium par l'acide di-2-éthyl-hexyl phosphorique à partir de solutions d'acide nitrique 0,5 à 10 M est mesurée. Le mécanisme est indépendant de l'acidité de la phase aqueuse : un cation complexe de nitrate de zirconium est extrait. Une forte extraction d'acide nitrique est notée à partir de HNO_3 6 M, ses conséquences sont mises en évidence.

Dans le cadre de l'étude des mécanismes physico-chimiques de l'extraction des cations métalliques par les acides alkyl phosphorés, nous avons étudié l'extraction du irconium par l'acide di-2-éthyl-hexyl phosphorique (DEHPA dans le texte, HA dans es équations) à partir de milieux nitriques 0,5 à 10 M.

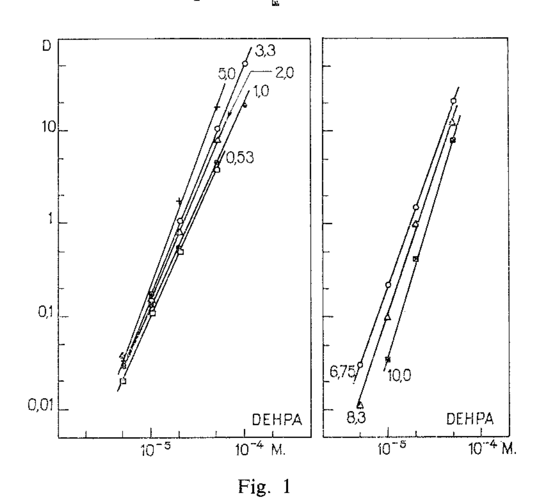


Fig. 1

Pour diverses acidités de phase aqueuse, nous avons étudié dans le complexe extrait, la présence des ions nitrate et le nombre n de molécules de DEHPA par atome de zirconium. Les moyens d'investigation utilisés sont : l'extraction de traces de zirconium (10^{-6} M), la saturation progressive du solvant (jusqu'à 10^{-4} M Zr) et la spectrométrie infrarouge.

EXTRACTIONS EN TRACES. — La figure 1 indique les valeurs des coefficients de partage « D » en fonction de la concentration de DEHPA qui est dimère. Les tableaux I et II indiquent les valeurs des dérivés logarithmiques partielles qui correspondent à des coefficients stœchiométriques de l'équation d'extraction; nous noterons n_p la valeur de u obtenue par cette méthode.

TABLEAU I

$M.[HNO_3]$	0,5	1	2	3,3	5	6,75	8,3	10
$n_p = \dfrac{\partial \log D}{\partial \log [DEHPA]}$	2,30	2,13	2,33	2,47	2,72	2,84	3,04	3,36

TABLEAU II

M. $[HNO_3]$..........	0,5 N		6 N		10 N
$\frac{\partial \log D}{\partial \log [HNO_3]}$..........		$\sim + 0,5$	0	$\sim - 0,5$	

SATURATION DU SOLVANT. — Afin de diminuer l'importance de la réaction concurrente d'extraction de l'acide nitrique, nous effectuons une saturation progressive du solvant en zirconium que nous interprétons de la manière suivante :

Soit l'équation d'extraction simplifiée :

$$Zr_{aq} + n(HA)_2 + \ldots \rightleftarrows [Zr]_{org} + \ldots, \qquad K = \frac{[Zr]_{org}}{[Zr_{aq}]\,[(HA)_2]^n}.$$

On en déduit l'expression suivante du coefficient de partage où n_s représente la valeur de n obtenue par saturation; S_i la concentration totale de l'espèce extractante (soit le dimère) et Z la concentration totale de zirconium, on a :

$$D = K\left[S_i - \frac{n_s Z D}{1+D}\right]^{n_s}.$$

Soit D_0 la valeur limite de D lorsque Z tend vers zéro. Lorsque D_0 est supérieur à 1, nous noterons Z_1 la valeur de Z pour laquelle $D = 1$ et nous avons établi la formule suivante où le premier membre est une fonction croissante de n_s.

$$\frac{n_s Z}{S_i} + \frac{2}{n_s\sqrt{D_0}} = 2.$$

Les courbes expérimentales sont portées dans la figure 2, les valeurs de n_s dans le tableau III.

TABLEAU III

M. $[HNO_3]$........	1	5	10
n_s...............	$2,7 \pm 0,2$	$1,75 \pm 0,2$	1,4

SPECTROMÉTRIE INFRAROUGE. — Les concentrations de zirconium et de DEHPA sont de l'ordre de 10^{-2} M.

Le spectre est identique pour toutes acidités de la phase aqueuse, des bandes intenses à 1 250 et 1 550 cm^{-1} confirment la présence des ions nitrates, la bande $P=O$ à 1 220 cm^{-1} a disparu, l'absorption des liaisons $P-O$ se fait dans une bande très large et intense entre 1 020 et 1 150 cm^{-1}.

DISCUSSION. CONCLUSION. — Nous proposons le système suivant :

$$(S)\quad \begin{cases} Zr^{4+}_{aq} + 2\,NO^{-}_{3\,aq} + n\,(HA)_{2\,org} \rightleftarrows Zr(NO_3)_2\,A_2\,(HA)_{2n-2\,org} + 2\,M^{+}_{aq}, \\ HNO_{3\,aq} + \frac{1}{2}(HA)_2 \rightleftarrows HA.HNO_{3\,org}. \end{cases}$$

L'extraction de l'acide nitrique devient importante à partir de HNO_3.6 M. Le coefficient des ions nitrate peut augmenter pour de fortes acidités nitriques mais des résultats quantitatifs sont difficiles à obtenir.

Quant à n, nous avons retenu les résultats de l'expérience de saturation, car l'étude du modèle mathématique constitué par le système (S) met en évidence qu'ils sont moins perturbés par l'extraction de l'acide nitrique.

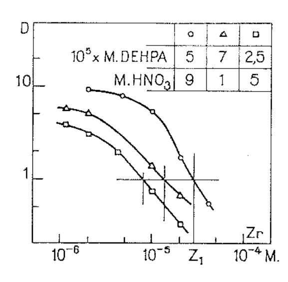


Fig. 2

Nous avons porté dans le tableau IV les valeurs calculées à partir du système S où $n = 2$, de n_s et de n_p.

TABLEAU IV

	n	n_p	n_s
$[HNO_3]$ = 1 M	2	2,25	2,05
$[HNO_3]$ = 10 M	2	3,45	2,40

Ce calcul met en évidence la manière dont nos expériences sont perturbées par l'extraction de l'acide nitrique.

Nous pouvons donc conclure que la valeur de n décroît avec l'acidité nitrique jusqu'à une valeur inférieure ou égale à 1,4.

(*) Séance du 20 octobre 1975.

Laboratoire de Chimie nucléaire appliquée,
École centrale des Arts et Manufactures,
Grande-Voie-des-Vignes,
92290 *Châtenay-Malabry*

et

Département de Génie radioactif,
C.E.N.,
92260 *Fontenay-aux-Roses.*

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Utilisation du détecteur à localisation linéaire pour l'étude de la décomposition des alliages aluminium-zinc.* Note (*) de Mme **Anne-Marie Flank** et M. **André Naudon**, présentée par M. André Guinier.

Nous montrons ici deux avantages essentiels du détecteur à localisation linéaire : On peut suivre la formation des zones Guinier-Preston dans les premiers instants après la trempe, puis faire l'étude *in situ* de la réversion et de l'hétérogénéisation d'une solution solide.

L'exemple choisi dans cette étude est un alliage Al-Zn à 15 % en poids de zinc soit 6,8 % en atome. Nous avons obtenu au laboratoire de nombreux renseignements sur le mode de pré-précipitation de cet alliage à l'aide des mesures effectuées par susceptibilité magnétique ([1]), résistivité ([2]) et diffusion centrale des rayons X ([3]). Il a notamment été montré ([1]) que l'on pouvait ralentir le phénomène de la décomposition spinodale de cet alliage en le trempant à partir d'une température pas trop élevée : 180°C; ainsi l'évolution initiale est ralentie et peut-être mieux suivie au cours d'un vieillissement isotherme.

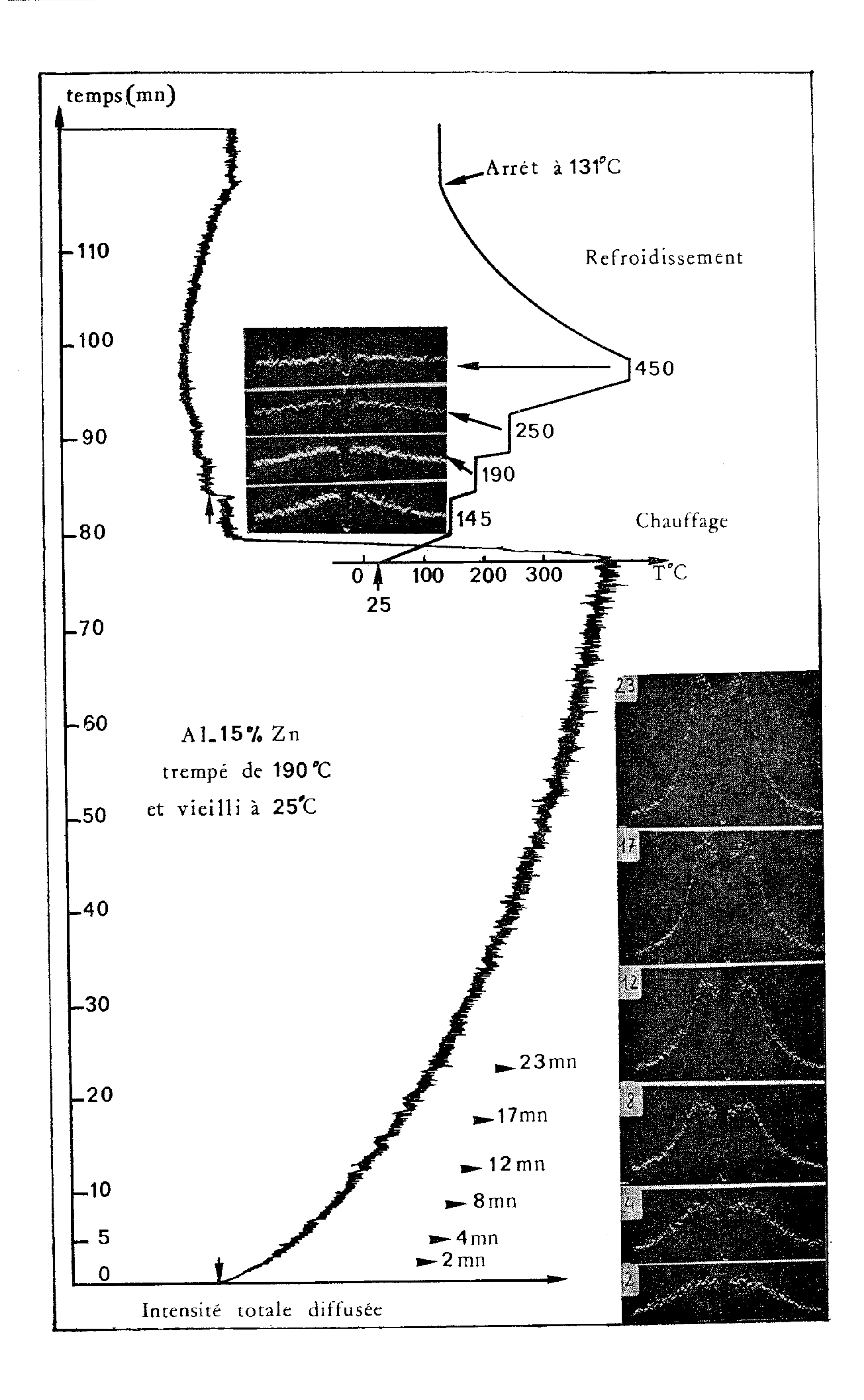
Mais pour faire une mesure en susceptibilité ou en résistivité il faut opérer à basse température pour avoir une meilleure précision et aussi pour avoir le temps de faire la mesure, en bloquant l'évolution du phénomène.

Pour procéder à la même étude en diffusion centrale des rayons X, deux modes opératoires peuvent être envisagés : Le premier consiste, comme en susceptibilité et en résistivité, à geler l'évolution; c'est celui utilisé avec un appareillage classique puisqu'il faut alors 30 mn pour faire un balayage angulaire complet. Le deuxième, plus satisfaisant, consiste à utiliser un détecteur à localisation qui, en réduisant considérablement le facteur temps, permet de faire *in situ* une cinétique isotherme continue; ou s'affranchit ainsi de trempes successives qui peuvent modifier le phénomène, du moins dans son départ, si le blocage n'est pas instantané.

Dans les premiers instants qui suivent la trempe de l'alliage, les intensités diffusées sont très faibles, c'est pourquoi nous avons utilisé un détecteur à localisation linéaire scellé et performant car il est rempli du mélange xénon-méthane ([7]). De plus l'ensemble électronique comprend un additionneur analogique et un sélecteur monocanal, ce qui permet de faire des mesures quantitatives en diffusion des rayons X.

Le montage de la figure va nous permettre de résumer les avantages du détecteur à localisation. Nous montrons d'abord qu'il est facile de suivre la démixtion de la solution solide dans les premiers instants qui suivent la trempe de l'alliage, et notamment la formation des zones Guinier-Preston dans le domaine spinodal. Dans le cas présent l'évolution est observée à la température ordinaire après une trempe de 190°C dans l'eau à 20°C. Un enregistreur potentiométrique montre la variation de l'intensité totale diffusée qui est ici la somme instantanée dans les 256 canaux de l'analyseur; elle représente la diffusion dans un domaine angulaire de 10° de part et d'autre du faisceau direct.

Le spectre de diffusion accumulé pendant 60 s peut être stocké et photographié à la fin de l'expérience ou quand l'évolution est notablement ralentie. Il existe évidemment un


temps (mn)
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
5
0
Arrét à 131°C
Refroidissement
450
250
190
145
Chauffage
0
100
200
300
T°C
25
Al-15% Zn
trempé de 190°C
et vieilli à 25°C
23 mn
17 mn
12 mn
8 mn
4 mn
2 mn
Intensité totale diffusée
23
17
12
8
4
2

compromis entre la durée du stockage d'un événement qui évolue dans le temps et la précision du résultat que l'on veut obtenir; on peut se rendre compte alors en examinant les différents clichés que notre mode opératoire a donné un résultat satisfaisant avec une accumulation de 60 s au cours de l'évolution rapide durant les trente premières minutes du vieillissement.

Outre les résultats classiques tels que la taille des zones et la distance entre elles déduites des différents spectres de diffusion centrale, on a matière ici à faire une analyse plus fine sur l'évolution des intensités diffusées et sur les conditions d'application de la loi de Porod. En effet, alors que l'intensité totale représentée sur la figure évolue constamment au cours du temps, l'intensité intégrée est proche de sa valeur maximale après seulement 12 mn de vieillissement, ceci veut dire qu'à cette date on est déjà près des limites de la lacune de miscibilité métastable. Donc la suite de l'évolution ne rend compte principalement que de la croissance compétitive des zones G.P. dont le rayon de Guinier R_G passe de 5,3 à 7,5 Å entre les temps 17 et 75 mn.

L'autre avantage du compteur à localisation consiste à pouvoir étudier *in situ* la réversion des zones G. P. et l'hétérogénéisation à haute température de la solution solide. Ces résultats sont montrés sur la figure où, après le vieillissement de 75 mn à la température ordinaire, un chauffage rapide de l'échantillon entraîne une brusque diminution de l'intensité. Sur l'écran de la visualisation on peut alors voir la diffusion se concentrer près du faisceau avant de disparaître; cela veut dire qu'au cours du chauffage ce sont les plus petites zones qui se dissolvent les premières.

Lorsque toutes les zones sont dissoutes, il ne reste que la diffusion de Laue de l'alliage ([4]), mais celle-ci sera différente si l'alliage est sous forme d'une solution solide idéale ou hétérogène ([5]). Cette diffusion est faible et, dans le cas de l'alliage Al-Zn, ne peut s'étudier qu'à haute température *in situ* comme l'avaient fait Dartyge et coll. ([5]) avec la chambre à intégration circulaire Levelut-Guinier. Mais avec une chambre à collimation linéaire, et un compteur à localisation linéaire, on peut obtenir une sensibilité identique en faisant l'intégrale dans un angle solide important puisque la diffusion y est sensiblement constante; de plus, on approche beaucoup plus près du faisceau direct, et enfin, au cours d'un palier en température on peut augmenter le temps du comptage et se libérer ainsi des fluctuations du tube à rayons X.

Les résultats de la figure montrent que la réversion des zones G. P. s'effectue très rapidement et surtout pour la température de 145°C située entre la courbe spinodale et la lacune de miscibilité métastable dont les températures sont respectivement 129 et 155°C ([6]). On peut aussi constater qu'au cours de la montée ou de la descente en température on retrouve la même hétérogénéisation de la solution solide et qu'elle est plus faible pour les températures plus élevées : à 145°C les atomes de zinc sont en moyenne groupés par deux et ce n'est qu'au delà de 300°C que l'on obtient la solution solide idéale dont le pouvoir diffusant est égal à 1,7 électron par atome.

L'étude que nous faisons actuellement sur l'hétérogénéisation des solutions solides avec le compteur linéaire va nous permettre de déterminer avec plus de précision les différentes énergies d'activation qui interviennent dans les processus de formation et de croissance compétitive des zones G. P. De telles études, effectuées par résistivité, faisaient toujours l'hypothèse que la solution solide était idéale à haute température, et nous venons de voir que ce n'est pas le cas dans les alliages Al-Zn en particulier.

En conclusion nous pouvons dire que le détecteur à localisation linéaire permet de reprendre sous un jour nouveau l'étude des alliages à base d'aluminium. En particulier le fait de pouvoir opérer *in situ* offre la possibilité d'étudier les premiers instants de la démixtion et l'hétérogéneisation à haute température des solutions solides.

(*) Séance du 27 octobre 1975.

(1) A. Junqua, J. Mimault, J. Delafond et J. Grilhé, *Scripta Met.*, 8, 1974, p. 317.
(2) J. Delafond, A. Junqua, J. Mimault et J.-P. Rivière, *Acta Met.*, 23, 1975, p. 405.
(3) J. Allain et A. Naudon, *Scripta Met.*, 8, 1974, p. 831.
(4) A. Guinier, *Théorie et technique de la radiocristallographie*, Dunod, Paris, 1964.
(5) E. Dartyge, J.-M. Dartyge, M. Lambert et A. Guinier, *J. Phys.*, 30, 1969, p. 82.
(6) A. Junqua, *Thèse*, Poitiers, 1974.
(7) Fabriqué par la Compagnie générale de Radiologie sous licence ANVAR, selon le principe A. Gabriel, Y. Dupont.

Laboratoire de Métallurgie physique
L. A. 131 *du C. N. R. S.*,
40, *avenue du Recteur-Pineau*,
86022 *Poitiers.*

MÉTALLURGIE. — *Sur le comportement dissymétrique en traction et en compression des martensites d'acier au carbone.* Note (*) de MM. **Roger Fougères** et **Maurice Théolier**, présentée par M. Georges Chaudron.

La dissymétrie de la résistance en traction et en compression des martensites d'acier au carbone s'explique quantitativement par la présence de contraintes résiduelles de trempe. La prise en compte de ces contraintes permet de vérifier que les martensites au carbone suivent le critère de plasticité de von Misès.

W. C. Leslie et Sober [1] ont observé que les martensites des aciers au carbone présentent une résistance à la compression supérieure à leur résistance en traction. Afin de mettre en évidence l'effet des contraintes résiduelles de trempe sur ce phénomène, nous les introduisons dans le calcul des sollicitations.

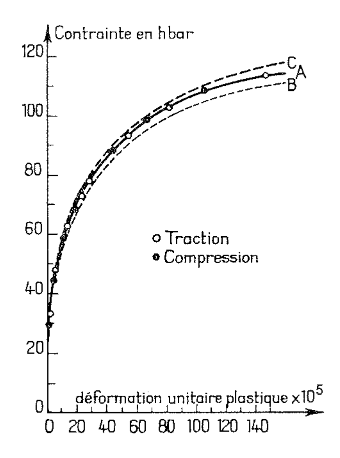


Fig. 1. — Déformation plastique de traction et de compression en fonction de la contrainte équivalente.

Courbe A : courbe tracée en fonction de la contrainte équivalente.

Courbe B : courbe expérimentale de traction.

Courbe C : courbe expérimentale de compression.

En fonction de la contrainte, les courbes B et C de la figure 1 représentent les déformations plastiques, respectivement de traction et de compression, obtenues à la surface de tubes, dont les diamètres extérieur et intérieur sont égaux à 8,2 et 3 mm. Ces tubes, qui ont subi un traitement thermique de trempe, sont en acier à 0,22 % de carbone, 0,7 % de manganèse et 0,46 % de nickel. La figure 2 montre le champ de contraintes résiduelles dans les tubes. Ces contraintes ont été déterminées à l'aide d'une méthode d'enlèvement de couches de métal [2].

En chaque point du tube, on peut calculer la contrainte équivalente de traction au sens de von Misès [3] à partir de la relation (1), exprimée en fonction des six composantes de la matrice des contraintes.

(1) $$\sigma_{eq} = \frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{(\sigma_{11}-\sigma_{22})^2+(\sigma_{22}-\sigma_{33})^2+(\sigma_{33}-\sigma_{11})^2+6(\sigma_{12}^2+\sigma_{23}^2+\sigma_{31}^2)}.$$

Les termes de l'expression (1) sont égaux à la somme algébrique des contraintes appliquées et des contraintes résiduelles. Si on effectue le calcul des contraintes équiva-

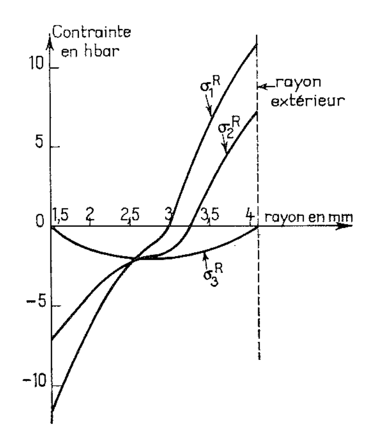


Fig. 2. — Contraintes résiduelles de trempe à l'intérieur d'un tube en acier à 0,22 % de carbone, à l'état trempé.

σ_1^R contraintes résiduelles normales selon l'axe du tube.
σ_2^R contraintes résiduelles normales selon la circonférence du tube.
σ_3^R contraintes résiduelles normales selon l'axe radial du tube.

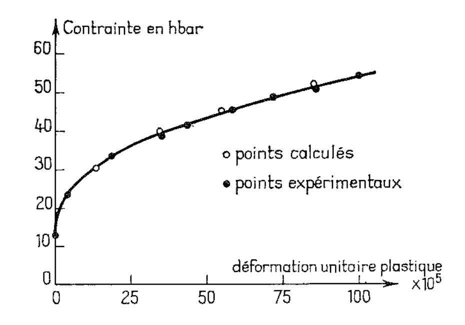


Fig. 3. — Variation de la déformation plastique unitaire en fonction de la contrainte de torsion.

lentes à la surface du tube, pour des sollicitations en traction et en compression, on remarque que les points obtenus appartiennent à la même courbe A de la figure 1. Ainsi, nous montrons que la dissymétrie observée est due aux contraintes résiduelles de trempe.

Sur la figure 3, nous avons porté la déformation plastique mesurée à la surface d'une éprouvette cylindrique sollicitée en torsion. L'éprouvette présente des diamètres extérieur et intérieur de 14 et 12 mm. La nature de l'acier et le traitement thermique de trempe

sont identiques à ceux définis ci-dessus. Nous avons également placé des points dont les coordonnées ont été calculées, au sens de von Misès, à partir de la courbe A de la figure 1. L'excellente correspondance entre les points calculés et les points expérimentaux indique que les martensites au carbone vérifient le critère de plasticité de von Misès.

Le calcul de la contrainte équivalente montre qu'aux faibles contraintes appliquées les contraintes résiduelles ont un effet important. Il s'avère indispensable de les prendre en compte.

(*) Séance du 6 octobre 1975.

(1) W. C. LESLIE et R. J. SOBER, *Transaction of the ASM*, 60, 1967, p. 459.

(2) A. VANNES, R. FOUGÈRES et M. THÉOLIER, *Métaux - Corrosion - Industrie*, 578, 1973, p. 341.

(3) J. BAHUAUD et M. BOIVIN, *Traitements thermomécaniques des aciers*, Publication du CAST, Lyon, 1970, p. 5.

Laboratoire de Métallurgie
et de Traitements thermiques,
Bât. 303,
I.N.S.A.,
69621 *Villeurbanne*.

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Relaxation diélectrique haute fréquence dans la poly-L-proline II.* Note (*) de MM. **Jacques Guillet**, **Gérard Seytre**, **Jean-François May** et **Georges Vallet**, transmise par M. Georges Champetier.

L'étude du comportement de la poly-L-proline II déshydratée en haute fréquence a été abordée à l'aide de techniques magnétiques et diélectriques. La bonne corrélation des informations obtenues a permis de mettre en évidence un mécanisme de relaxation; une vibration du cycle pyrrolidine pourrait être à l'origine des pertes diélectriques observées.

INTRODUCTION. — Les mécanismes de relaxation hautes fréquences dans les polymères sont généralement reliés à des vibrations localisées d'entités de la chaîne macromoléculaire. Les mesures diélectriques hautes fréquences étant le plus souvent délicates et les risques d'erreurs non négligeables, il importe donc de vérifier les résultats obtenus à l'aide d'une technique différente. A cet effet, la résonance magnétique nucléaire large bande s'est

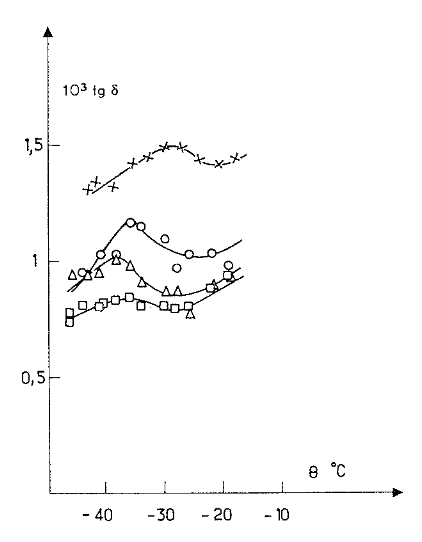


Fig. 1. — Variation de tg δ de la poly-L-proline II déshydratée en fonction de la température. △ 1 2.10[4] Hz; ○ 1,5.10[4] Hz; □ 1,7.10[4] Hz; × 5.10[4] Hz.

révélée propice à l'étude des phénomènes de transition de phase (1) ainsi qu'à la mise en évidence d'interactions moléculaires faibles.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — La poly-L-proline II (P.P. II) est un polyimido-acide de synthèse de structure en hélice gauche; sa masse moléculaire moyenne, déterminée par viscosimétrie et par titration des groupements aminés terminaux est 11 800. Notre échantillon est monomoléculaire.

La conductance et la capacité de notre produit ont été déterminées au moyen de ponts à transformateur « Wayne Kerr » (ponts B 221 et B 602). Les mesures RMN ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre « Brucker » BKR 22 S, à la fréquence de 16 MHz, dans un champ de 3 700 G environ. L'échantillon a été préalablement déshydraté sous vide secondaire (10^{-5} Torr) à 80°C pendant 24 h et les mesures sont effectuées dans une enceinte conditionnée en température et en pression (2).

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — 1. *Mesures électriques.* — La figure 1 représente les variations de la tangente de l'angle de pertes diélectriques d'un échantillon de poly-L-proline II deshydratée en fonction de la température, aux fréquences de 12, 15, 17 et 50 kHz. Nous décelons la présence d'un maximum d'absorption entre – 40°C et – 30°C, que nous dénommerons relaxation δ. Ce processus est de type activé avec une énergie d'activation de 0,5 eV. Le maximum de perte serait donc situé à 6 MHz environ, à la température ambiante si l'on admet la validité d'une loi de type Arrhénius dans une large

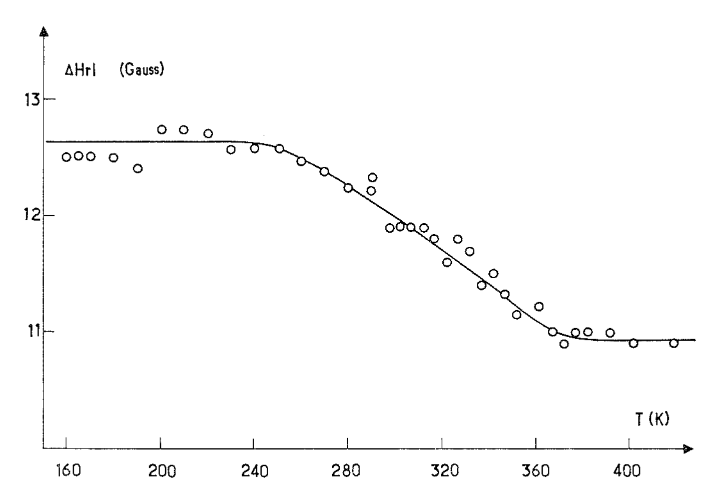


Fig. 2. — Variation de la largeur à mi-hauteur de la raie de résonance des protons de la poly-L-proline II déshydratée en fonction de la température absolue.

gamme de fréquences et de températures. Afin de préciser les mécanismes responsables de cette perte, nous avons effectué quelques mesures complémentaires en RMN « large bande ».

2. *Mesures RMN.* — La figure 2 représente les variations de la largeur à mi-hauteur ΔH de la raie de résonance associée aux protons de la chaîne polypeptidique en fonction de la température. La diminution de ΔH à 245 K est caractéristique du mouvement d'une entité de la chaîne contenant des protons. Il semble, dans le cas de la P. P. II, que la seule possibilité soit une vibration du cycle pyrrolidine, qui contient la totalité des protons de la proline. Ce phénomène a d'ailleurs été mis en évidence par A. E. Woodward (³) sur un échantillon hydraté à 6,5 %.

3. *Corrélation des deux techniques.* — Le temps de relaxation spin-spin (T_2) obtenu par RMN n'est pas directement comparable au temps de relaxation diélectrique. T_2 est relié à la largeur à mi- hauteur de la raie d'absorption par la relation :

$$T_2 \simeq \frac{2}{\gamma \Delta H} \qquad \text{avec} \quad \gamma = \text{rapport gyromagnétique}$$

et est caractéristique de la vitesse de redistribution des protons à l'intérieur du système de spins. T_2 dépend du temps de corrélation $\bar{\tau}_c$, caractéristique de la vitesse de réorientation d'une entité de la chaîne. $\bar{\tau}_c$ est donc l'équivalent du temps de relaxation diélectrique.

Si l'on définit par $T_{2_{MR}}$, le temps de relaxation T_2 dans l'état rigide [4] :

$$\frac{1}{T^2_{2_{MR}}} = \frac{1}{T^2_{2_{BT}}} - \frac{1}{T^2_{2_{HT}}}.$$

$T_{2_{BT}}$ étant le temps de relaxation correspondant au palier basse température et $T_{2_{HT}}$ celui correspondant au palier haute température. La valeur obtenue pour $T_{2_{MR}}$ de la poly-L-proline II est de $1{,}1.10^{-5}$ s.

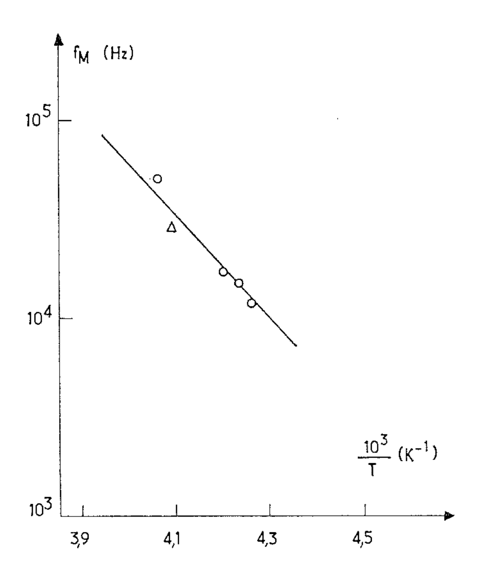


Fig. 3. — Variation du $\log f_M$ du pic δ en fonction de l'inverse de la température absolue.
○ mesures électriques; △ mesures RMN (ν_c à 245 K).

A la température de la transition [1], la fréquence de corrélation ν_c du mouvement responsable du rétrécissement de la raie est donnée par :

$$\nu_c = \frac{1}{\pi T_{2_{MR}}} \quad \text{soit } 2{,}8.10^4 \text{ Hz.}$$

D'après les mesures électriques, nous avons reporté sur la figure 3 le logarithme de la fréquence du maximum de la relaxation δ, en fonction de l'inverse de la température absolue. Le point correspondant à la fréquence de corrélation ν_c déterminé par RMN se situe pratiquement sur la droite. Il est donc logique de conclure sur l'identité de ces deux mécanismes.

4. *Interprétation.* — La relaxation δ, mise en évidence par RMN « large bande », ne peut qu'être reliée à une vibration du cycle pyrrolidine. P. de Santis et coll. [5] ont en effet montré par un calcul théorique, que les variations de l'énergie conformationnelle de la poly-L-proline II en fonction de l'angle de rotation ψ autour de la liaison carbone-carbone de la chaîne (*voir* schéma), présente un minimum d'énergie de 4 kcal/mole pour ψ = 335° et un plateau à 6 kcal/mole pour ψ = 300°. Des oscillations de l'ensemble

du cycle sont donc possibles autour de la position d'équilibre; elles pourraient être responsables de la perte observée.

En conclusion, la résonance magnétique nucléaire large bande se révèle une technique intéressante pour obtenir des informations complémentaires sur les mécanismes de relaxations isolés par les techniques diélectriques classiques.

(*) Séance du 20 octobre 1975.

(1) D. W. McCall, *Acc. of Chem. Res.*, 4, 1971, p. 223.

(2) J. Guillet, *Thèse Doct. d'État*, Lyon, 1975.

(3) A. E. Woodward et H. Stefandou, *J. Macrom. Sc. Phys.*, B 9, 1974, p. 267.

(4) V. J. McBrierty, *Polymer.*, 15, 1974, p. 503.

(5) P. de Santis, E. Giglio, A. M. Liquori et A. Ripamont, *Nature*, 206, 1968, p. 456.

Laboratoire de Chimie macromoléculaire,
Université Claude-Bernard, Lyon I,
43, *boulevard du* 11 *Novembre* 1918,
69621 *Villeurbanne.*

CHIMIE STRUCTURALE. — *Sur les moments électriques des diphényl-*2.5 *éthylène-*3.4 *trithia-*1.6.6 *a* λ^4 *pentalène et di* (*p*-tolyl)-2.5 *triméthylène-*3.4 *trithia-*1.6.6 *a* λ^4 *pentalène et la structure électronique des trithiapentalènes symétriquement substitués.* Note (*) de M. **Henri Lumbroso**, Mmes **Jacqueline Curé** et **Madeleine Stavaux**, présentée par M. Paul Laffitte.

Les moments électriques des diphényl-2.5, di (*p*-tolyl)-2.5 et di (*p*-chlorophényl)-2.5 éthylène-3.4 trithia-1.6.6 *a* λ^4 pentalènes et des di (*p*-tolyl)-2.5 et di (*p*-chlorophényl)-2.5 triméthylène-3.4 trithia-1.6.6 *a* λ^4 pentalènes sont dirigés suivant l'axe de la liaison C (3 *a*)—S (6 *a*), du carbone 3 *a* vers le soufre 6 *a*. L'analyse du moment du trithiapentalène non substitué appuie pour la molécule un modèle bicyclique à soufre médian tétracovalent.

Depuis la parution, en 1958, de la structure aux rayons X du diméthyl-2.5 thia-6 *a* thiophtène (diméthyl-2.5 trithia-1.6.6 *a* λ^4 pentalène) **1** *a* (*fig.* 1) (1), diverses recherches ont été effectuées pour préciser la nature des liaisons dans les trithiapentalènes (2).

Fig. 1

Formules électroniques « possibles » pour les trithiapentalènes (2).

Pour les trithiapentalènes on peut envisager : (*a*) une structure monocyclique I′ (identique à I″, en cas de substitution symétrique : $R_1 = R_4$, $R_2 = R_3$); (*b*) une structure I hybride de résonance entre les schémas de valence I′ et I″; (*c*) une structure bicyclique II à soufre central [S (6 *a*)] tétracovalent. La formule I′ ne peut expliquer le fait que, pour les trithiapentalènes symétriquement substitués, les longueurs des liaisons S (1)—S (6 *a*) et S (6 *a*)—S (6) sont égales (3).

1. La substitution en 2 et 5 des hydrogènes du trithiapentalène **1**, de moment électrique 3,01 D (4), par des méthyles ou des phényles accroît le moment électrique de quantités sensiblement égales :

1 *a* ($R_1 = R_2 =$ Me), $\mu = 3{,}52$ D (5); **1** *b* ($R_1 = R_2 =$ Ph), $\mu = 3{,}55$ D (6).

Par suite, les moments du diphényl-2.5 éthylène-3.4 trithia-1.6.6 *a* λ^4 pentalène **2** *b* (4,20 D) et du phényl-2 méthyl-3 triméthylène-4.5 trithia-1.6.6 *a* λ^4 pentalène [4,15 D (7)] sont voisins.

Considérons les molécules de diphényl-2.5 éthylène-3.4 trithia-1.6.6 *a* λ^4 pentalène **2** *b* et de ses dérivés disubstitués en para **2** *b*′ ($R_1 = R_2 =$ *p*-tolyle) et 2 *b*″ ($R_1 = R_2 =$ *p*-chlorophényle), et les molécules de di (*p*-tolyl)-2.5 et di (*p*-chlorophényl)-2.5 triméthylène-3.4

trithia-1.6.6 $a\lambda^4$ pentalènes (**3** *b'* et **3** *b''*) ([8]). Si ces composés ont une structure « symétrique » (I ou II), les moments électriques de **2** *b* (4,20 D), **2** *b'* (4,60 D) et **2** *b''* (3,00 D), de **3** *b'* (4,50 D) et **3** *b''* (3,12 D), doivent être colinéaires. Il n'en serait pas ainsi si ces dérivés possédaient la structure non symétrique (I' ou I'') car ils se présenteraient alors, selon toute probabilité, sous une conformation de type (S, S)-*trans*. La première de ces éventualités est a retenir puisque l'on note les relations suffisamment approchées :

$$\mu(2\,b'') = \mu(2\,b) - 2.1{,}59\cos(128{,}4°/2) = 2{,}81\ \text{D},$$

$$\mu(2\,b'') = \mu(2\,b') - 2.1{,}95\cos(128{,}4°/2) = 2{,}90\ \text{D},$$

$$\mu(3\,b'') = \mu(3\,b') - 2.1{,}95\cos(135{,}5°/2) = 3{,}02\ \text{D},$$

dans lesquelles 1,59 et 1,95 D sont les moments électriques respectifs du chlorobenzène et du *p*-chlorotoluène ([9]), 128,4 et 135,5° les angles entre les directions C (2) – Ph et C (5) – Ph dans les molécules **2** *b* et **3** *b* ([10]).

Les moments électriques des trithiapentalènes symétriquement substitués sont donc dirigés suivant l'axe C (3 *a*) – S (6 *a*), du carbone 3 (*a*) vers le soufre S (6 *a*).

2. Pour choisir entre les modèles symétriques I et II, on doit calculer *a priori* les moments des formules I et II du trithiapentalène non substitué **1** :

(*a*) Il est aisé de voir que, si l'on ignore la contribution mixte :

$$\mu_x(\text{I}) = 0, \qquad \mu_y(\text{I}) = (1/2).\mu_y(\text{I}') + \mu_y(\text{I}'') = \mu_y(\text{I}'), \qquad \mu_z(\text{I}) = 0.$$

Le moment de I' serait la résultante du moment du 3H-méthylène-3 dithiole-1,2 (MDT), de la thioacroléine *s-cis* (TA) et de divers termes d'interaction (de résultante Δ) dus à la conjugaison entre ces deux systèmes non électroniquement indépendants (*fig.* 2).

(I') (MDT) (TA)

Fig. 2

Analyse de moment du trithiapentalène non substitué **1**.

Le moment du MDT doit être supérieur (de peu) à la résultante, égale à 1,2 D, des moments des groupes ($S-CH=CH_2$) déduits du moment, connu en grandeur (1,14 D) et direction (à 95° de la liaison C – S), du méthylthiovinyle s-*cis* ([11]) en prenant μ (Me – S) = 1,16 D ([12]) : la liaison S – S étant, contrairement à la liaison Me – S, non polaire, le moment mésomère du groupe (S – C = C) doit être plus petit dans le MDT que dans le méthylthiovinyle s-*cis*. Il pourrait atteindre le moment 1,49 D du naphto [1.8] dithiole-1.2 ([13]).

Les moments des cyclopentène- et cyclohexènethiones conjuguées (s-*trans*) dépassant de 0,1 D ceux des cétones correspondantes ([14]), et le moment de l'acroléine s-*cis* étant assimilable à celui [2,77 D ([9])] de la méthyl-4 pentène-3 one-2 (oxyde de mésityle) ([15]), on

peut évaluer μ (TA) à 2,9 D. Une meilleure valeur serait obtenue en ajoutant au moment de l'oxyde de mésityle la différence (0,29 D) entre les moments [3,27 D ([16]) et 2,98 D ([9])] du benzylidènethiocamphre et du benzylidènecamphre, tous deux de conformation (Ph, S)-distants. Le moment de TA (3,1 D) fait avec l'axe C=S un angle de −30° obtenu en posant : $\mu\,(TA) = (1{,}65).\mathbf{u}+\mathbf{M}$, où 1,65 D est le moment du thioformaldéhyde ([9]) et M le moment mésomère du groupe (C=C−C=S), égal à 1,8 D.

Avec ces éléments de calcul bien établis, on trouve (le terme Δ étant de signe positif) que μ (I′) est légèrement supérieur à 4,3 D et que, par suite, $\mu\,(I) = \mu_y\,(I')$ excède de peu 4,04 D.

Le moment observé pour le trithiapentalène **1** n'étant que de 3,01 D ([4]), la molécule ne serait pas bien représentée par la formule symétrique « hybride de résonance » I.

(*b*) Le moment électrique correspondant à la formule bicyclique II serait la somme vectorielle des moments des groupes ($S-CH=CH_2$), de la résultante M ~ 2,1 D des moments mésomères M des groupes (C=C−C=S) et du moment du groupe $H_2C = S^{IV}$. Il doit être sensiblement inférieur au moment calculé de I [$\mu\,(I) = \mu_y\,(I')$] car la paire libre de S^{IV}, contrairement aux paires libres de S^{II} [S (6) ou S (1), dans les schémas I′ et I″] ne serait pas hybridée, les angles SSC (3 *a*) étant de 87° ([10]). Si l'on admet pour le moment d'hybridation du soufre divalent hybridé sp^2 la valeur 2,6 D ([17]), on calcule :

$$\mu(II) = \mu(I) - M\cos\alpha + (\mathbf{M}' + \mathbf{M}'') - 2{,}6 = \mu(I) - 1{,}05 + 2{,}1 - 2{,}6 \geqq 2{,}5\,D.$$

Notons que selon un calcul récent, par la méthode *ab initio*, l'insertion dans le calcul d'une orbitale 3 *d* du soufre S (3 *a*) réduit, de 3,87−2,17 = 1,70 D, la valeur obtenue pour le moment du trithiapentalène non substitué **1** ([18]).

En conclusion, malgré le caractère approché de ces considérations, on peut affirmer que la faible valeur trouvée pour le moment électrique du trithiapentalène **1** constitue un argument valable en faveur de la structure bicyclique II.

(*) Séance du 29 septembre 1975.

(1) S. Bezzi, M. Mammi et C. Carbuglio, *Nature*, G. B., 182, 1958, p. 247.
(2) N. Lozac'h, *Advances in Heterocyclic Chemistry*, 13, 1971, p. 161.
(3) A. Hordvik et L. J. Saethre, *Israel J. Chem.*, 10, 1972, p. 239.
(4) M. Sanesi, G. Traverso et M. Lazzarone, *Ann. Chim.* (Italie), 53, 1963, p. 548.
(5) M. Sanesi et G. Traverso, *Chem. Ber.*, 93, 1960, p. 1566.
(6) R. Pinel, Y. Mollier et N. Lozac'h, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 856.
(7) D. Festal, O. Coulibaly, R. Pinel, C. Andrieu et Y. Mollier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 2943.
(8) Produits synthétisés par M. Stavaux et N. Lozac'h, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2082.
(9) A. L. McClellan, *Tables of Experimental Dipole Moments*, 2, Rahara Entreprises, El Cerrito, Cal. (U.S.A.), 1974.
(10) B. Birknes, A. Hordvik et L. J. Saethre, *Acta Chem. Scand.*, 27, 1973, p. 382; B. Birknes, *Structure and Bonding in* 6 *a-Thiathiophtenes with* 3,4-*Trimethylene and* 3,4-*Dimethylene Bridges* (*Thesis*, Bergen, Norvège, 1973); B. Birknes, A. Hordvik et J. Saethre, *Acta Chem. Scand.*, 29, A, 1975, p. 195.
(11) R. E. Penn et R. F. Curl, Jr., *J. Mol. Spectroscopy*, 24, 1967, p. 235.
(12) L. Pierce et M. Hayashi, *J. Chem. Phys.*, 35, 1961, p. 479.
(13) H. Lumbroso et Ch. Marschalk, *J. Chim. Phys.*, 48, 1951, p. 123.
(14) P. Metzner et J. Vialle, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 3138; H. Lumbroso, P. Metzner et C. G. Andrieu, *VIth International Symposium on Organic Sulphur Chemistry*, Bangor (Grande Bretagne), 1-5 juillet 1974.

([15]) H. Lumbroso, D. M. Bertin, J. Morel et C. Paulmier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 1924; D. M. Bertin, M. Farnier et Ch. Liégeois, *Ibid.*, 1974, p. 2677; C. G. Andrieu, P. Metzner, D. M. Bertin et H. Lumbroso, *J. Mol. Struct.* (à paraître).

([16]) Par contre les paires libres des atomes de soufre terminaux seraient hybridées car les angles CSS (6 *a*) sont de 94-95° ([10]). Il se trouve que le moment d'hybridation du soufre est pratiquement le même pour les angles 95, 99° (dans Me_2S) et 107° (dans le méthylthiovinyle s-*cis*), ce qui justifie certains des éléments de calcul adoptés.

([17]) J. H. Gibbs, *J. Phys. Chem.*, 59, 1955, p. 644.

([18]) M. H. Palmer, R. H. Findlay et A. J. Gaskell, *J. Chem. Soc.*, Perkin II *trans.*, 1974, p. 420.

Laboratoire de Chimie générale,
Université Pierre-et-Marie-Curie,
Tour 55,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris Cedex* 05

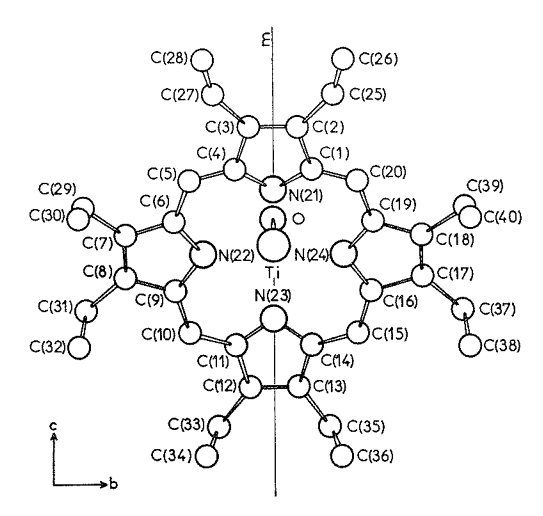
et

Laboratoire des Composés thioorganiques,
E.R.A. n° 391,
Université de Caen,
14032 *Caen Cedex.*

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline de l'octaéthylporphyrine de titanyle.* Note (*) de MM. **Claude Lecomte**, **Jean Protas** et **Roger Guilard**, présentée par M. Jean Wyart.

Détermination par diffraction des rayons X de la structure de l'octaéthylporphyrine de titanyle (OEPTiO). L'atome de titane se trouve à 0,53 Å du plan moyen défini par les quatre atomes d'azote du macrocycle. Le squelette carboné est en position anti par rapport à l'atome de titane.

Nous avons signalé récemment ([1]) qu'en opposant le tétrachlorure de titane à diverses porphyrines, on accédait aux titanoporphyrines correspondantes et nous avons ainsi pu préparer avec un excellent rendement l'octaéthylporphyrine de titanyle (OEPTiO). Ce produit présente une assez remarquable inertie chimique qui peut *a priori* tenir à



sa structure et plus spécialement à la position du métal par rapport au macrocycle. Or, les caractéristiques spectroscopiques (infrarouge, ultraviolet, RMN) et électrochimiques ne permettent pas de définir avec certitude la stéréochimie de la molécule. Aussi nous a-t-il paru indispensable de chercher à préciser celle-ci par une étude cristallographique aux rayons X.

Les cristaux étudiés ont été obtenus par évaporation lente de leur solution dans un mélange hexane-benzène. Le tableau I rassemble les caractéristiques et les conditions opératoires utilisées pour résoudre la structure cristalline.

Le tableau II donne les valeurs des coordonnées fractionnaires et de l'agitation thermique isotrope de chaque atome. La figure représente la conformation moléculaire en projection sur le plan *yOz*.

La molécule possède la symétrie C_s et les atomes Ti, O, N (21) et N (23) se trouvent dans le miroir cristallographique *m*. La géométrie autour de l'atome de titane est comparable à celle trouvée par P. N. Dwyer et coll. ([3]) dans l'α, γ diméthyl-α, γ dihydrooctaéthyl-

porphyrine de titanyle : nous obtenons la même valeur moyenne pour la liaison Ti–N (2,110 Å) et une valeur de 1,667 Å (σ = 0,014) pour la liaison Ti = O [1,619 Å (σ = 0,004) dans le travail cité ci-dessus]. Le tableau III donne l'équation du plan moyen défini par les quatre atomes d'azote du macrocycle et les écarts des atomes de celui-ci par rapport à ce plan : les quatre atomes d'azote sont rigoureusement coplanaires, l'atome de titane est situé en dehors du plan à une distance de 0,53 Å, valeur comparable à celle trouvée dans l'α, γ diméthyl-α, γ dihydrooctaéthylporphyrine de titanyle (0,58 Å). La liaison Ti = 0 est perpendiculaire au plan contenant les quatre atomes d'azote [< O–Ti–N > = 105°, 6 ± 1,5 (σ = 0,7)] et est située sur l'axe de pseudosymétrie de la molécule.

TABLEAU I

Système cristallin, groupe spatial, caractéristiques de la maille :
Orthorhombique, P *n m a*, $a = 9{,}65 \pm 0{,}02$ Å; $b = 15{,}11 \pm 0{,}03$ Å;
$c = 22{,}28 \pm 0{,}03$ Å; V = 3 250 Å^3; $d_c = 1{,}24$; Z = 4.
Mode d'enregistrement des intensités diffractées :
diffractomètre automatique CAD 3; balayage θ, 2 θ; 4° < θ < 57°, rayonnement CuK_α.
Nombre de réflexions indépendantes (σ (I)/I < 0,20) : 445.
Corrections apportées aux intensités : facteurs de Lorentz et de polarisation.
Méthode de résolution : recherche des phases par multi-solution; programme MULTAN [2].
Affinement des paramètres structuraux : $R = \sum | KF_0 - F_c | / \sum | KF_0 |$:
Méthode des moindres carrés avec approximation diagonale de la matrice des équations normales.
$R_{final} = 0{,}096$.

TABLEAU II

Coordonnées fractionnaires et écarts-types (.10^4),
facteurs d'agitation thermique isotrope et écarts-types (.10)

	x	*y*	*z*	B (Å)^2
Ti............	0,183 3 (7)	0,750 0 (0)	0,554 6 (3)	3,7 (1)
O............	0,034 6 (24)	0,750 0 (0)	0,589 2 (9)	5,2 (6)
N (21).........	0,332 6 (28)	0,750 0 (0)	0,625 6 (10)	4,3 (7)
N (22).........	0,238 8 (14)	0,615 7 (11)	0,544 3 (7)	3,0 (4)
N (23).........	0,137 9 (21)	0,750 0 (0)	0,461 4 (9)	3,2 (7)
C (3)..........	0,462 4 (28)	0,702 3 (27)	0,707 9 (11)	7,2 (8)
C (4)..........	0,388 3 (24)	0,676 3 (28)	0,653 7 (10)	4,0 (6)
C (5)..........	0,364 2 (22)	0,590 1 (22)	0,637 6 (10)	3,5 (6)
C (6)..........	0,294 6 (23)	0,561 3 (23)	0,587 2 (9)	3,1 (6)
C (7)..........	0,285 0 (20)	0,468 0 (19)	0,568 6 (11)	3,3 (5)
C (8)..........	0,221 3 (20)	0,468 6 (19)	0,513 9 (9)	3,0 (6)
C (9)..........	0,188 1 (26)	0,563 1 (25)	0,497 3 (9)	3,9 (6)
C (10).........	0,125 8 (21)	0,590 9 (21)	0,443 3 (12)	3,4 (5)
C (11).........	0,106 5 (23)	0,674 7 (24)	0,427 8 (10)	3,2 (5)
C (12).........	0,051 8 (23)	0,703 6 (20)	0,372 0 (9)	3,7 (6)
C (27).........	0,563 9 (31)	0,634 8 (19)	0,751 1 (16)	7,6 (8)
C (28).........	0,456 2 (33)	0,617 3 (23)	0,795 1 (15)	9,7 (12)
C (29).........	0,342 5 (25)	0,389 7 (18)	0,605 0 (10)	5,2 (8)
C (30).........	0,495 7 (33)	0,380 3 (17)	0,591 1 (13)	7,4 (10)
C (31).........	0,182 2 (27)	0,390 9 (19)	0,472 1 (9)	4,1 (7)
C (32).........	0,299 9 (31)	0,377 9 (16)	0,424 1 (12)	6,0 (8)
C (33).........	– 0,005 5 (26)	0,643 1 (19)	0,320 9 (13)	5,3 (8)
C (34).........	0,129 3 (31)	0,619 3 (18)	0,283 7 (13)	8,2 (11)

Les atomes du squelette carboné sont tous en position anti par rapport au titane. Leur écart au plan moyen croît à peu près proportionnellement à leur distance au centre du macrocycle. L'aspect général de la conformation du squelette est celui d'un toit à quatre pentes, les arêtes contenant les carbones éthyléniques des ponts entre les cycles pyrroliques.

TABLEAU III

Équation du plan moyen défini par N (21), N (22), N (23) *et* N (24)

$$-7,79\,x + 3,78\,z = 30,06$$

Distances des atomes au plan moyen (Å)

N (21)...	+ 0,007	N (22)...	− 0,007	N (23)...	+ 0,007	N (24)...	− 0,007
C (1)....	− 0,19	C (6)....	− 0,05	C (11)...	− 0,05	C (19)...	− 0,05
C (4)....	− 0,19	C (9)....	− 0,05	C (14)...	− 0,05	C (16)...	− 0,05
C (5)....	− 0,15	C (10)...	− 0,06	C (15)...	− 0,06	C (20)...	− 0,15
C (2)....	− 0,28	C (7)....	− 0,16	C (12)...	− 0,14	C (18)...	− 0,16
C (3)....	− 0,28	C (8)....	− 0,16	C (13)...	− 0,14	C (17)...	− 0,16
Ti.......	+ 0,53	O........	+ 2,22				

A l'état solide, exceptés C (26) et C (28), les méthyles terminaux des radicaux éthyles accentuent la pente générale du macrocycle, la direction des liaisons méthyle-méthylène se rapprochant de la direction de l'axe de pseudosymétrie du macrocycle.

Dans l'état actuel de nos travaux, les distances interatomiques autres que celles faisant intervenir l'atome de titane sont connues avec une précision relativement médiocre, à cause des faibles dimensions du cristal utilisé. Une nouvelle étude est en cours à partir de cristaux plus volumineux obtenus par recristallisation dans un autre solvant.

(*) Séance du 20 octobre 1975.

(1) P. Fournari, R. Guilard, M. Fontesse, J.-M. Latour et J.-C. Marchon, *J. Organometal. Chem.* (sous presse).

(2) G. Germain, P. Main et M. M. Woolfson, *Acta Cryst.*, B 26, 1970, p. 274-285.

(3) P. N. Dwyer, L. Puppe, J. W. Buchler et W. Robertscheidt, *Inorg. Chem.*, 14, 1975, p. 1782-1785.

C. L. et J. P. :

Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie,
Équipe de Recherche associée au C. N. R. S. n° 162,
Université de Nancy I,
Faculté des Sciences,
Case officielle n° 140,
54037 *Nancy Cedex;*

R. G. :

Laboratoire de Polarographie organique,
associé au C. N. R. S. n° 33,
Faculté des Sciences Gabriel,
6, *boulevard Gabriel,*
21000 *Dijon.*

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Carbonylation réversible de la phtalocyanine de fer. Application à la carbonylation catalytique de l'hexanol-*1 *en milieu sulfurique.* Note (*) de MM. **Serge Gaspard, Roger Viovy, Jean-Marie Brégeault,** Mme **Claire Jarjour** et M. **Séri Yolou,** présentée par M. Georges Champetier.

La carbonylation de la phtalocyanine de fer ($Fe^{II}Pc$) dans le DMSO et dans l'acide sulfurique à 95 %, permet de mettre en évidence un équilibre mettant en jeu une mole de CO. En milieu sulfurique, la phtalocyanine de fer préalablement carbonylée peut servir de catalyseur de carbonylation des alcools.

La phtalocyanine de fer II (FePc) est un modèle intéressant pour l'étude des molécules d'intérêt biologique. Ainsi, un certain nombre de chercheurs ont examiné, d'une part la fixation de différentes bases comme coordinats axiaux et d'autre part leurs vitesses d'échange lorsqu'elles sont en compétition [([1]) à ([4])].

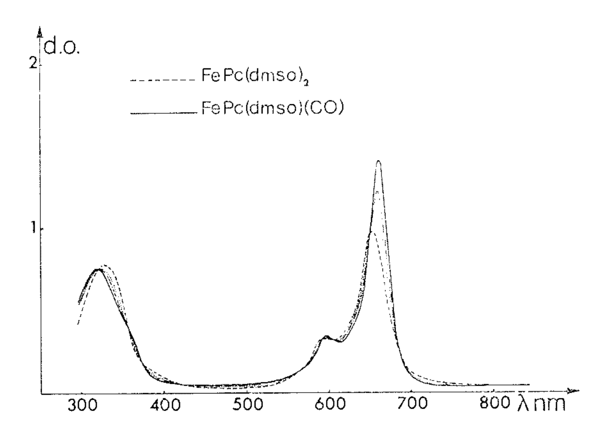


Fig. 1. — Évolution du spectre d'absorption de FePc dans le DMSO au cours de la carbonylation.

Dans le présent travail, nous montrons que la phtalocyanine de fer fixe une molécule de monoxyde de carbone, aussi bien dans un solvant aprotique comme le diméthylsulfoxyde (DMSO), que dans l'acide sulfurique concentré à 95 % ($d = 1,83$). La réaction étant réversible, la phtalocyanine de fer peut ainsi servir de catalyseur de carbonylation, en particulier en milieu sulfurique.

Résultats et discussion. — Dans le DMSO, il se forme un complexe FePc $(DMSO)_2$ qui présente dans la partie visible du spectre un maximum à 652,5 nm correspondant à la transition $a_{1u} \rightarrow e_g$ (bande Q) avec une bande vibrationnelle à 592 nm. Le maximum d'absorption à 328 nm est dû à la bande de Soret (notée B) pour la transition $a_{2u} \rightarrow e_g$. Après carbonylation de la solution, nous observons que la bande Q a subi un déplacement bathochrome de 8,5 nm accompagné d'une augmentation de l'absorbance pour cette transition (effet hyperchrome). L'évolution du spectre au niveau de la bande B est moins nette, toutefois un dédoublement de cette bande fait apparaître un épaulement vers 360 nm. Un dégazage progressif de la solution du complexe carbonylé permet d'obtenir un faisceau

de courbes (*fig.* 1) où plusieurs points isobestiques sont nettement marqués. Après dégazage total, nous retrouvons le spectre initial de la phtalocyanine de fer dans le DMSO. La quantité de monoxyde de carbone fixé peut correspondre à l'équilibre :

$$\mathrm{FePc(DMSO)_2 + CO \rightarrow FePc(DMSO)(CO) + (DMSO).}$$

Les études effectuées sur les propriétés acido-basiques des phtalocyanines métalliques ont montré que celles-ci peuvent fixer un, deux, trois ou quatre protons suivant l'acidité du milieu [([6]) à ([8])]. Dans l'acide sulfurique à 95 %, la phtalocyanine de fer est tétraprotonée: $[\mathrm{FePc\,(H)_4}]^{4+}$. La symétrie D_{4h} du macrocycle étant conservée, le spectre (*fig.* 2) est comparable à celui obtenu dans le DMSO, avec toutefois un déplacement bathochrome

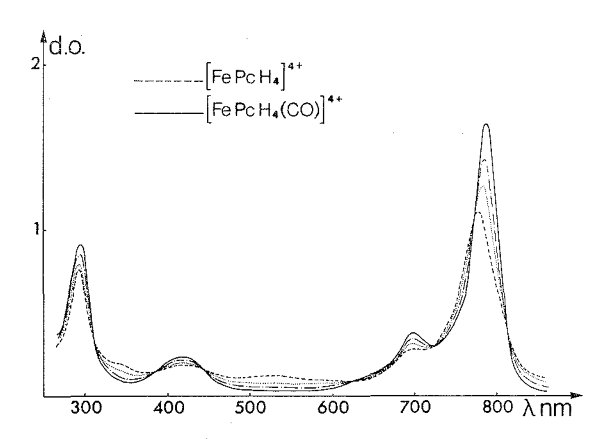


Fig. 2. — Évolution du spectre d'absorption de FePc dans H_2SO_4 à 95 % au cours de la carbonylation.

de la bande Q d'environ 125 nm ($\lambda_{max} = 780$ nm). Au niveau de la bande B qui correspondrait à plusieurs transitions ($\pi \rightarrow \pi^*$; $n \rightarrow \pi^*$ et même $d \rightarrow d$), la modification du spectre est plus importante. Comme précédemment, la solution peut être carbonylée réversiblement suivant l'équilibre :

$$[\mathrm{FePc(H)_4}]^{4+} + \mathrm{CO} \rightleftarrows [\mathrm{FePc(H)_4(CO)}]^{4+}.$$

Cet équilibre s'accompagne d'une évolution de la coloration de la solution qui évolue du mauve pour la solution de $[\mathrm{FePc\,(H)_4}]^{4+}$ au vert pour la forme carbonylée.

La carbonylation de la phtalocyanine de fer (1 mmol dans 21 ml d'acide sulfurique à 95 %) peut être suivie par volumétrie (*fig.* 3). Le rapport $\mathrm{CO}/[\mathrm{FePc\,(H)_4}]^{4+}$ égal à 1 (taux de transformation de 100 %) est pratiquement atteint en 3 h.

Le milieu réactionnel ainsi réalisé permet d'accélérer la vitesse de carbonylation d'alcools, en particulier de l'hexanol-1, pour former des acides *tert*-carboxyliques. La courbe II (*fig.* 4) traduit l'effet dû à la présence de $[\mathrm{FePc\,(H)_4CO}]^{4+}$. Ce complexe augmente la vitesse de réaction et le taux de transformation en 3 h est environ cinq fois plus grand que celui obtenu en l'absence de complexe carbonyle (courbe I, *fig.* 4). En présence de CO ([9]) ou d'un complexe carbonyle présentant des groupements CO, suffisamment labiles dans les conditions de l'expérience [([10]), ([11])], les carbocations

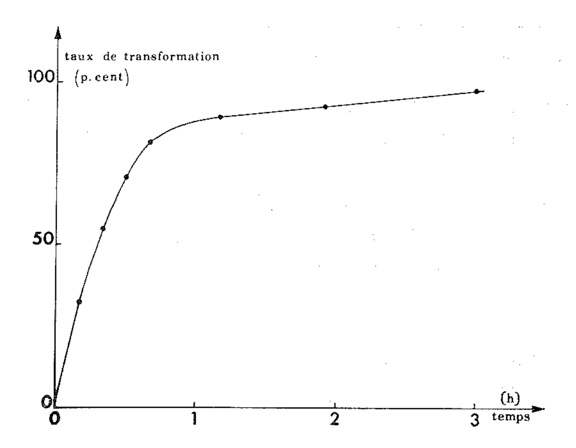


Fig. 3. — Carbonylation de $[FePc(H)_4]^{4+}$ en milieu sulfurique.

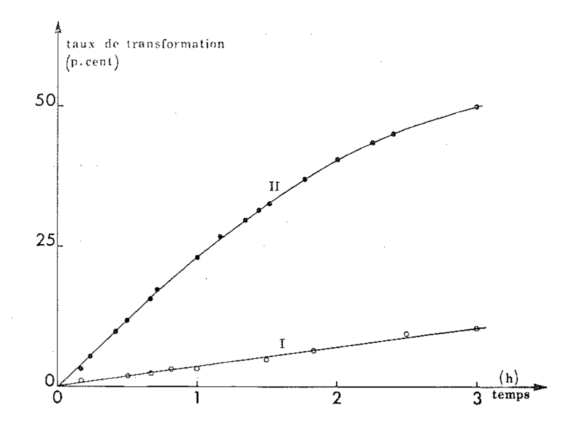


Fig. 4. — Courbe I : carbonylation de l'hexanol-1 en milieu sulfurique.
Courbe II : carbonylation de l'hexanol-1 en milieu sulfurique et en présence de $[FePc(H)_4CO]^{4+}$.

engendrés dans le milieu réactionnel fixent un groupe carbonyle. Après hydrolyse, nous obtenons le ou les acides *tert*-carboxyliques. Nous pouvons schématiser le processus par

$$\mathrm{ROH} \xrightarrow[(\mathrm{H_2SO_4})]{\mathrm{H^+}} (\mathrm{ROH_2})^+ \xrightarrow{-\mathrm{H_2O}} \mathrm{R}^+ \rightarrow \mathrm{R_1}-\overset{\overset{\displaystyle \mathrm{C}}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle \mathrm{R_2}}{|}}{\mathrm{C}^+}}$$

$$\xrightarrow[{[\mathrm{FePc(H)_4CO}]^{4+}}]{\mathrm{CO}} \mathrm{R_1}-\overset{\overset{\displaystyle \mathrm{C}}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle \mathrm{R_2}}{|}}{\mathrm{C}}}-\mathrm{CO}^+ \xrightarrow{\mathrm{H_2O}} \mathrm{R_1}-\overset{\overset{\displaystyle \mathrm{C}}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle \mathrm{R_2}}{|}}{\mathrm{C}}}-\mathrm{COOH}$$

Deux acides isomères en C_7 sont obtenus comme produits majoritaires à partir de l'hexanol-1, il s'agit des acides diméthyl-2.2 pentanoïque et méthyl-2 éthyl-2 butanoïque.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Les solutions de FePc ($\simeq 10^{-5}$ M) dans le DMSO et dans l'acide sulfurique dégazé, sont maintenues en atmosphère d'azote ou de monoxyde de carbone, afin d'éviter toute dégradation [(2), (5)].

L'étude la de carbonylation de $[FePc(H)_4]^{4+}$, et celle de l'hexanol-1 en présence de ce complexe carbonylé, sont réalisées à 25°C (pression de CO égale à 1 atm). Nous utilisons 21 ml d'acide sulfurique à 95 % et 1 mmol de FePc (568 mg). Après formation de $[FePc(H)_4CO]^{4+}$, une prise d'essai de 10 mmol d'hexanol-1 est introduite à l'aide d'une seringue au travers d'un septum. L'analyse chromatographique en phase gazeuse permet la séparation des acides carboxyliques (ionisation de flamme – colonne de « Chromosorb » WAW-HMDS 20 % FFAP – 160°C-gaz vecteur N_2).

(*) Séance du 27 octobre 1975.

(1) D. V. STYNES et B. R. JAMES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96, 1974, p. 2733.
(2) J. G. JONES et M. V. TWIGG, *Inorg. Chem.*, 8, 1969, p. 2120.
(3) J. G. JONES et M. V. TWIGG, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 5, 1969, p. 333.
(4) J. G. JONES et M. V. TWIGG, *Inorg. Chim. Acta.*, 10, 1974, p. 103 et 13, 1975, p. 115.
(5) D. VONDERSCHMITT, K. BERNAUER et S. FALLAB, *Helv. Chim. Acta*, 48, 1965, p. 951.
(6) S. GASPARD, M. VERDAGUER et R. VIOVY, *J. Chim. Phys.*, 11-12, 1972, p. 1740.
(7) S. GASPARD, M. VERDAGUER et R. VIOVY, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 821.
(8) S. GASPARD, M. VERDAGUER et R. VIOVY, *XVI International Conference on Coordinate Chemistry*, Dublin, août 1974, J. R. 75.
(9) H. KOCH et W. HAFF, *Ann. Chem.*, 618, 1958, p. 251.
(10) Y. SOUMA et H. SAND, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 46, 1973, p. 3237.
(11) C. JARFOUR, S. YOLOU et J.-M. BREGEAULT (à paraître).

S. G. et R. V. :
Laboratoire de Physico-Chimie des Pigments végétaux et Substances modèles,
2, *avenue du Palais,*
92211 *Saint-Cloud;*

J.-M. B, C. J. et S. Y. :
Laboratoire de Cinétique chimique de l'Université de Paris VI,
1, *rue Guy-de-la-Brosse,*
75230 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE MINÉRALE. — *Insertion de lanthanides dans le graphite.* Note (*) de MM. **Daniel Guérard** et **Albert Hérold**, présentée par M. Georges Champetier.

Des composés d'insertion du samarium, de l'europium et de l'ytterbium dans le graphite ont été préparés par synthèse directe. Les composés EuC_6 et YbC_6, jaune paille, du premier stade, ont été obtenus à l'état pur.

Les mailles hexagonales appartiennent, comme celles de BaC_6 et SrC_6, au groupe spatial $P\,6_3/m\,m\,c$ avec deux atomes de métal en *d* et douze atomes de carbone en *i*.

La période d'identité selon l'axe $\vec{c}$ des stades plus élevés a été également déterminée.

La synthèse de composés d'insertion du graphite avec le lithium et les éléments alcalino-terreux décrite dans nos Notes précédentes [(1), (2), (3)] nous a conduits à rechercher des combinaisons du même type avec les lanthanides. Les premiers essais ont porté sur le samarium, l'europium et l'ytterbium dont les propriétés physiques et chimiques sont les plus proches de celles des métaux alcalino-terreux.

Les méthodes sont les mêmes que pour ces derniers :

— compression de métaux divisés avec du graphite naturel de Ceylan de granulométrie inférieure à 40 μ et recuit de la pastille obtenue;

— action de la vapeur du métal, en tubes métalliques scellés, sur des morceaux de graphite pyrolytique ou des cristaux uniques.

L'insertion a pu être obtenue avec les trois éléments; celle du samarium a d'ailleurs été déjà signalée (3) mais les résultats les plus précis ont été obtenus pour l'europium et l'ytterbium.

Les phases du premier stade sont de couleur jaune paille; elles ont été obtenues à l'état pur en tubes métalliques scellés dans le cas de l'europium et de l'ytterbium. Le samarium donne lieu à une réaction seulement superficielle : le cœur du cristal est formé de graphite n'ayant pas réagi.

En raison des très faibles quantités de phases pures obtenues (à partir de morceaux de pyrographite ou de monocristaux), une analyse chimique exacte n'a pu encore être faite.

L'étude structurale (6), en particulier celle des familles de réflexions 001 (sur des paillettes de graphite pyrolytique) et $h\,k\,0$ [sur des cristaux uniques préparés à partir de monocristaux de grande taille (4) selon une méthode décrite par ailleurs (5)] conduit à attribuer aux composés du premier stade de l'europium et de l'ytterbium une maille hexagonale appartenant au groupe spatial $P\,6_3/m\,m\,c$. Ceci correspond à l'occupation alternée de deux sites α et β par les atomes de métal sur les trois possibles.

Le tableau I rassemble les valeurs expérimentales des distances 001 et des intensités de ces réflexions.

Étant donné la géométrie du montage utilisé pour cette étude, on peut s'attendre à un affaiblissement des réflexions aux grands angles. Le bon accord qualitatif entre valeurs expérimentales et valeurs calculées permet cependant de s'assurer que les plans métalliques sont situés à égale distance de chaque plan de carbone.

Les données concernant les réflexions $h\,k\,0$ sont rassemblées dans le tableau II.

TABLEAU I

Distances et intensités des réflexions 001 *des composés du premier stade. Anticathode : molybdène*

Composé	$\theta_{(MoK\alpha)}$	*d* (Å)	001 ([a])	*c* ([a]) (Å)	I (%) (exp)	I (%) (calc)
SmC_6	4,45	4,57	002	9,14	–	–
	8,90	2,292	004	9,168	–	–
	13,10	1,565	006	9,39	–	–
	18,47	1,119	008	8,952	–	–
EuC_6	4,15	4,90	002	9,80	26,5	31,1
	8,37	2,436	004	9,744	100	100
	12,60	1,626	006	9,756	14,7	11,2
	16,90	1,22	008	9,76	26,5	22,6
	21,35	0,974	0010	9,74	6	4
	25,90	0,8119	0012	9,743	14,7	8
	35,65	0,6084	0016	9,734	3	3,6
YbC_6	4,45	4,5706	002	9,141	42,4	47
	8,92	2,287	004	9,148	100	100
	13,45	1,525	006	9,15	22,2	14,1
	18,07	1,143	008	9,146	33	22,4

([a]) Pour la maille P $6_3/m\,m\,c$.

TABLEAU II

Distances et intensités des réflexions h k 0 *des composés du premier stade. Anticathode : cuivre*

Composé	*h k* 0	$\theta_{(CuK\alpha)}$	*d* (Å)	*a* (Å)	I (%) (exp)	I° *h* calculée: 1 site P $6/m\,m\,m$	I° *h* calculée: 2 sites P $6_3/m\,m\,c$	I° *h* calculée: 3 sites
SmC_6	1 0 0	11,91	3,732	4,309	100	100	100	–
	1 1 0	20,91	2,158	4,316	130	26	104	–
EuC_6	1 0 0	11,90	3,735	4,313	100	100	100	–
	1 1 0	20,90	2,158	4,317	145	29	116,1	100
	2 0 0	24,37	1,866	4,309	30,6	33,9	33,9	–
	2 1 0	33,03	1,4126	4,316	29,8	38,9	38,9	–
	3 0 0	38,17	1,246	4,316	90	24,1	96,4	96,4
YbC_6	1 0 0	11,88	3,741	4,320	100	100	100	–
	1 1 0	20,91	2,158	4,316	129	27	108	100
	2 0 0	24,31	1,871	4,321	23,6	28,5	28,5	–
	2 1 0	33	1,414	4,320	25,5	32,2	32,2	–
	3 0 0	38,14	1,247	4,320	88	18,8	75,2	82,7
	2 2 0	44,50	1,08	4,320	–	–	–	–

On peut tirer des tableaux I et II les valeurs des paramètres des différentes mailles hexagonales :

TABLEAU III

Paramètres des mailles hexagonales des composés MC_6 *du premier stade avec les lanthanides*

Composé	*a* (Å)	*c* (Å)	$\Delta a/a$ (%)
SmC_6	$4,31 \pm 0,01$	$4,58 \pm 0,08$ ([a])	0,99
EuC_6	$4,314 \pm 0,003$	$9,745 \pm 0,008$	1,08
YbC_6	$4,320 \pm 0,002$	$9,147 \pm 0,004$	1,22

([a]) Il s'agit ici de la période d'identité selon l'axe $\vec{c}$.

La dernière colonne du tableau III indique la dilatation du réseau graphitique dans le plan des feuillets consécutive à l'insertion des différents lanthanides.

Les diagrammes de poudres effectués sur des mélanges de phases préparées par compression ont permis, d'une part, de confirmer ces paramètres qui permettent l'indexation de toutes les réflexions observées, d'autre part de déterminer les périodes d'identité selon l'axe $\vec{c}$ des composés de stade $n > 1$.

TABLEAU IV

Valeurs des périodes d'identité selon l'axe $\vec{c}$ des composés graphite-lanthanides de stade $n > 1$

Composé	Stade	I_c (exp) (Å)	I_c (calc) (Å)
G.Sm	2	7,99	7,93
	3	11,32	11,28
	4	14,59	14,63
	5	17,53	17,98
	6	21,30	21,33
G.Eu	2	8,26	8,22
	3	11,60	11,57
	4	14,83	14,92
	5	18,19	18,27
	6	21,64	21,62
G.Yb	2	7,95	7,92
	3	11,21	11,27
	4	14,68	14,62
	5	17,90	17,97
	6	21,30	21,32

D'après ces valeurs, il apparaît que les couches graphitiques conservent sensiblement dans ces composés leur écartement propre de 3,35 Å.

On admet souvent dans les composés d'insertion des métaux alcalins que le métal cède son électron de valence à la bande de conduction du graphite. Dans le cas des lanthanides, on peut admettre qu'il en est de même pour le premier électron mais, en raison des potentiels de deuxième ou de troisième ionisation, on peut penser que ces deuxième ou troisième électrons de valence renstent dans la couche métallique. Nous nous proposons de le vérifier par l'étude des propriétés physiques de ces composés.

(*) Séance du 20 octobre 1975.

(1) D. GUÉRARD et A. HÉROLD, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 571.
(2) D. GUÉRARD et A. HÉROLD, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 455.
(3) D. GUÉRARD et A. HÉROLD, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 729.
(4) J. TOURET, *Norges Geol. Unders*, 257, 1968, p. 10.
(5) D. GUÉRARD, M. LELAURAIN et A. AUBRY, article à paraître au *Bull. Soc. Franç. Minér. Cristal.*
(6) Cette partie du travail a été réalisée avec la collaboration technique de Mme Lelaurain.

Laboratoire de Chimie du Solide,
associé au C.N.R.S. n° 158,
Service de Chimie minérale appliquée,
Université de Nancy I,
Case officielle n° 140,
54037 *Nancy Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Les 19-tungstodimétallo-diarséniates* (III). *Étude préliminaire*. Note (*) de Mme **Claude Tourné** et M. **Gilbert Tourné**, présentée par M. Gaston Charlot.

La formation, l'analyse, la stabilité en solution aqueuse et l'étude spectrophotométrique des hétéropolyanions $As_2Z_2W_{19}O_{67}(OH_x)_2^{(14-2z)-}$ sont décrites pour Z bivalent (Mn, Co, Ni, Cu, Zn), Z trivalent (Mn, Fe, Ga) et pour Z = V (IV); [$x = 0$ pour V (IV) et 2 pour les autres Z]. Les acides sont préparés pour Z trivalent et V (IV). Les données structurales conduisent à une symétrie ternaire pour les anions.

Un hétéropolyanion tungstique (abréviation HPA) contenant As (III) et de formule $As_2^{III}W_{19}O_{67}^{14-}$ a été décrit précédemment (1). Il est obtenu à chaud, par réaction directe dans des proportions stœchiométriques d'anhydride arsénieux avec une solution aqueuse de tungstate de potassium (W/As = 19/2) suivie d'acidification par un acide fort (H^+/As = 12). Le pH final est ramené à 6-6,5 pour un bon rendement en sel de potassium qui cristallise par addition de KCl à la solution chaude. Ce sel est recristallisé dans l'eau.

Cet HPA réagit avec des ions métalliques Z^{z+} pour donner de nouveaux HPA mixtes de formule générale $As_2^{III}Z_2W_{19}O_{67}(OH_x)_2^{(14-2z)-}$, où z est le degré d'oxydation de Z et $x = 2$ pour Z bi- ou trivalent et $x = 0$ pour Z tétravalent au moins.

FORMATION. — L'anion $As_2^{III}W_{19}O_{67}^{14-}$ (abrév. $As_2^{III}W_{19}$) est très stable en solution contrairement à son homologue de phosphore (V) $P_2^VW_{19}$. La réaction en solution avec un ion Z^{2+}, Z^{3+} ou VO^{2+} peut être suivie par spectrophotométrie et montre bien la fixation de 2 Z par anion. Bien que ce comportement soit à rapprocher de celui des HPA « lacunaires » tels que PW_{11} ou P_2W_{17} la vitesse de réaction est nettement plus lente que pour ces derniers. Aussi doit-on accélérer la fixation de Z par chauffage dans de nombreux cas (Ni, Fe, Ga, VO^{2+}). Cela suppose que l'addition de Z nécessite dans le cas de $As_2^{III}W_{19}$ un réarrangement de l'HPA, dont la nature est, pour l'instant, inconnue. Les sels de potassium cristallisent aisément par addition de KCl à la solution.

ANALYSES ET FORMULATION. — Le tableau I rassemble les résultats analytiques des composés isolés.

TABLEAU I

Résultats analytiques pour $K_mAS_2Z_2W_{19}O_{67}(OH_x)_2$, n H_2O (%calculés entre parenthèses) $m = 10$ (Z^{II} *ou* V^{IV}), $m = 8$ (Z^{III}); $x = 0$ *pour* V^{IV}, $x = 2$ *pour les autres* Z.

Couleurs des anions : Co, *bleu-vert;* Ni, *orangé;* Cu, *vert;* Mn^{II}, *brun-jaune;* Mn^{III}, *violet;* Fe^{III}, *jaune;* Zn, Ga, *blanc légèrement jaune;* V^{IV}, *marron foncé.*

Z	H_2O total (%)	n	K (%)	As (%)	Z (%)	W (%)
Co^{II}	7,38 (7,34)	23,1 (23)	7,03 (6,93)	2,66 (2,66)	2,09 (2,09)	61,2 (61,9)
Ni^{II}	6,43 (6,45)	17,9 (18)	6,86 (7,00)	2,65 (2,68)	2,15 (2,10)	62,0 (62,6)
Zn^{II}	7,58 (7,62)	21,9 (22)	6,92 (6,90)	2,62 (2,64)	2,28 (2,30)	61,1 (61,6)
Cu^{II}	7,06 (6,99)	20,2 (20)	6,86 (6,90)	2,60 (2,64)	2,28 (2,24)	61,2 (61,7)
Mn^{II}	6,54 (6,46)	18,3 (18)	6,95 (7,01)	2,64 (2,68)	1,93 (1,97)	61,9 (62,6)
Mn^{III}	7,79 (7,79)	22,0 (22)	5,80 (5,62)	2,65 (2,69)	1,95 (1,97)	62,3 (62,8)
Fe^{III}	7,93 (8,06)	22,8 (23)	5,68 (5,60)	2,66 (2,68)	2,02 (2,00)	62,1 (62,6)
Ga^{III}	8,38 (8,30)	24,3 (24)	5,93 (5,55)	2,64 (2,66)	2,48 (2,47)	61,5 (62,0)
V^{IV}	4,49 (4,49)	14,0 (14)	7,10 (6,94)	2,62 (2,66)	1,78 (1,80)	61,4 (61,4)

L'eau est dosée (globalement) par calcination à 650°C, le potassium par gravimétrie du tétraphénylborate, le tungstène par gravimétrie de l'oxinate à pH 4,5 ([2]), le métal Z étant complexé par EDTA. L'arsenic (III) est dosé par oxydation à l'iode en milieu basique après destruction du produit et fixation de Z par EDTA (détection potentiométrique). Les différents éléments Z sont dosés soit par EDTA ([3]), soit par gravimétrie à l'oxinate ([2]), soit par oxydo-réduction (Mn^{3+}, Fe^{3+}, V^{IV}).

L'hypothèse de deux molécules d'eau fixées comme coordinats sur Z (II) ou Z (III) est fait suggérée par une analogie avec les HPA de type $XZW_{11}O_{39}(OH_2)^{p-}$ et par le que l'homologue de vanadium (IV) a la charge (10−) qui conduit à la formulation $As_2^{III}V_2^{IV}W_{19}O_{69}^{10-}$. La présence d'autres molécules d'eau de constitution n'est cependant pas à exclure. La charge des anions est aussi confirmée par le nombre d'équivalents OH^- consommés pour dégrader entièrement l'HPA en espèces séparées non condensées : 30 OH^-/HPA pour Z bivalent, 32 pour Z trivalent :

$$As_2Z_2W_{19}O_{67}(OH_2)_2^{10-} + 30\,OH^- \rightarrow 19\,WO_4^{--} + 2\,AsO_2^- + 2\,Z(OH)_2 + 15\,H_2O.$$

Comportement en solution. — Lorsque Z est bivalent, les solutions aqueuses sont stables indéfiniment dans une zone de pH de 5,1 à 6,3 en milieu tampon 0,5 M, à l'exception du complexe de nickel. Le titrage potentiométrique acido-basique du sel isolé (concentration 10^{-3} à 10^{-2} M) montre, du côté basique, un point d'équivalence peu accentué correspondant à la formation de $As_2^{III}Z_3W_{18}$. Ces ions, préparés par une autre méthode ([1]), sont instables en milieu aqueux à faible concentration, ce qui explique le manque de netteté de ce point d'équivalence. Un autre saut de pH intervient en milieu très basique pour la dégradation totale de l'HPA et son abscisse vérifie la charge de l'ion. Du côté acide, on note deux points d'équivalence, l'un, pour la formation de $As_2^{III}ZW_{20}$ ([4]), l'autre pour la formation de $As_2^{III}W_{21}$ ([4]).

Lorsque Z est trivalent ou plus, les acides correspondants aux HPA mixtes peuvent être préparés et le titrage acide du sel ne fait pas apparaître le composé $As_2^{III}ZW_{20}$ correspondant. Les solutions acides préparées par échange d'ions pour Z = Mn (III), Fe (III), Ga (III), V (IV) sont stables indéfiniment contrairement à celles des acides des HPA homologues $P_2^VZ_2W_{19}$. Les titrages potentiométriques et conductimétriques par la soude montrent huit acidités fortes par mole pour Z trivalent et 10 pour V (IV).

Ces solutions acides ont été utilisées pour préparer des sels de cation unique autre que Na^+ ou K^+ (sels de Rb^+, Cs^+ et alcalino-terreux notamment).

Étude spectrale. — Elle est effectuée par transmission sur des solutions et par réflectance diffuse sur les sels solides. Le tableau II résume ces données spectrophotométriques.

Les bandes observées dans le visible sont caractéristiques de l'élément Z (II) ou (III). Elles suggèrent un environnement octaédrique de Z [Cu, Ni, Co, Mn (III)]. Mais les pics sont ici très déplacés vers les faibles énergies et les bandes sont étalées de façon inusuelle [Co, Mn (III)]. De là vient la coloration orangée de $As_2Ni_2W_{19}$. De même la couleur bleu-vert de $As_2Co_2W_{19}$ due à la présence d'une bande à 15,9 kK diffère de la couleur rouge habituelle pour $XCoW_{11}$ et P_2CoW_{17}. L'octaèdre est donc très déformé. Les colorations brun-jaune de $As_2Mn_2^{II}W_{19}$ et marron foncé de $As_2V_2^{IV}W_{19}$ sont attribuées à de larges bandes de transfert de charge comme cela a déjà été observé [([5]), ([6])]. Leur plus grande intensité résulte de la présence de deux atomes Mn ou V.

Dans le proche ultraviolet, la bande de transfert de charge très intense observée pour tous les HPA tungstiques s'étend légèrement dans le domaine visible et donne aux complexes de Zn et Ga une coloration jaune pâle, à celui de Cu la couleur jaune-vert. Elle se superpose aux bandes propres à la présence de Mn (II) ou de V (IV) ou de Fe dans leurs complexes respectifs.

Dans les cas de $As_2^{III}Mn_2^{III}W_{19}$ et $As_2^{III}V_2^{IV}W_{11}$, la bande spectrale due à la présence de Mn (III) ou V (IV) est nettement modifiée dans le passage de l'acide au sel et cette modification est réversible. Nous attribuons ce phénomène à l'influence d'une protonation sur les atomes d'oxygène de l'octaèdre centré sur Z.

TABLEAU II

Spectres caractéristiques de Z dans les ions $As_2^{III}Z_2W_{19}$
pour les sels et les acides: énergies exprimées en kiloKaiser (ε entre parenthèses)

Z	Cation	Solution	Réflectance diffuse
Co	K	([b]) 20,0 (40); 18,9 (36) ép; 15,9 (92)	19,9; 18,5 ép; 15,9; 12,2; 7,0
Ni	K	([b]) 22,7 (102); 12,0 (72) mal résol.	23,1; 20,4 ép; 18,2 ép; 13,7; 12,0; 9,8
Cu	K	([b]) 12,5 (33); 10,7 (20)	12,65; 10,5
Zn	K	absorpt. décr. ε ~ 20 à 25 kK	–
Mn^{II}	K	([a]) 27,0 (1950) ép. large	([a]) 27,0 ép
Mn^{III}	K	([b]) 20,0 (142); 18,9 (142); 15,9 (126)	20,0; 18,9; 17,8 (?); 16,0; 13,0
Mn^{III}	H	([b]) 20,0 (150); 18,5 (151); 16,4 (154)	–
Fe^{III}	K, H	([a]), ([b]) absorpt. décr. ε ~ 9 000 à 27,8 kK, ε ~ 1 000 à 25 kK, ε ~ 300 à 23 kK	
Ga	K, H	comme Zn	
V^{IV}	K	([i]) 23,0 (1750) (?) 13,1 (450); ([b]) 11,1	19 à 23; 13,3
V^{IV}	H	([i]) 21,7 (1600) (?) 14,0 (540); ([b]) 11,4	

ép = épaulement; ([a]) transfert de charge Z—O; ([b]) transitions électroniques. Pour tous les ions la bande de transfert de charge W—O se situe à 40 kK (ε ~ 80 000) ép. et 36 kK (ε ~ 30 000) ép.; ([i]) transfert de charge intervalence.

DONNÉES STRUCTURALES. — Les diffractogrammes de poudre des sels de potassium et de rubidium montrent des isotypies des sels de potassium des ions $As_2^{III}Z_2^{II}W_{19}$ entre eux, des sels de potassium des ions contenant Fe, Ga ou V entre eux. Le composé de cuivre a un diffractogramme propre. Les cristaux sont cependant de qualité insuffisante pour de meilleurs renseignements. Ils se présentent sous la forme de très minces plaquettes hexagonales enchevêtrées, très fragiles. Par contre, le sel de rubidium de $As_2Mn_2^{III}W_{19}$ cristallise bien en rhomboèdres séparés souvent mâclés autour de l'axe ternaire comme les sels de K^+, Rb^+, Cs^+ de l'ion $P_2^VMn_2^{III}W_{19}$ ([7]). Cette dernière isotypie fournit le groupe d'espace R 3 ou R $\bar{3}$, avec les paramètres hexagonaux a = 20,08 Å, c = 16,33 Å et une molécule formelle par maille rhomboédrique. L'anion correspondant a donc une symétrie ternaire, ce qui ne semble pas être le cas pour As_2W_{19} ([7]). Ainsi s'expliquerait la cinétique de réaction ralentie entre les ions Z^{z+} et As_2W_{19}. La même hypothèse peut être avancée pour les réactions de As_2W_{20} avec des ions Z^{z+} et expliquerait la différence de coloration de l'ion As_2ZW_{20} formé, entre le début et la fin de réaction.

DISCUSSION. CAS PARTICULIER DE $As_2^{III}Ni_2W_{19}$. — Cette nouvelle série de complexes forme avec As_2W_{21}, As_2ZW_{20} et $As_2Z_3W_{18}$ une série homogène complète avec substitution de 1, 2, 3 atomes W par des éléments Z très variés. C'est la seule série homogène

complète de ce type observée jusque là. Certains termes seulement apparaissent pour P (V), Sb (III) et Bi (III) comme élément central des groupes anioniques. Ces groupes de base sont certainement du type XW_9 et sont liés entre eux par trois atomes Z identiques ou différents (mais toujours très divers quant à leur nature et à leur valence).

Dans le cas particulier des composés $As_2Z_2W_{19}$, on constate une stabilité très variable avec Z. Ainsi, certains ne peuvent être obtenus par la réaction d'addition citée (Z = Al par exemple). Dans les composés isolés, l'élément Z figure parfois comme simple cation. L'exemple du nickel est remarquable : on peut effectivement préparer le complexe $As_2^{III}Ni_2W_{19}$ orangé mais seulement si la température est élevée à 60° au moins. Après refroidissement, la solution orangée vire très lentement au vert et dépose à la longue des cristaux verts peu solubles où Ni se comporte comme un cation (composition voisine de $K_9Ni_{2,5}As_2W_{19}O_{67}$, 35 H_2O). Redissous à 80° dans l'eau, ces cristaux redonnent le complexe orangé, qui peut alors être séparé par addition de KCl ou trempe de la solution.

(*) Séance du 3 novembre 1975.

(1) C. Tourné, A. Revel, G. Tourné et M. Vendrell, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 643.
(2) L. Erdey, *Gravimetric analysis*, Pergamon Press, 1965.
(3) G. Schwarzenbach et H. Flaschka, *Complexometric Titrations*, Methuen, 1969.
(4) M. Leyrie, J. Martin-Frère et G. Hervé, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 895; T. J. R. Weakley; Communication personnelle, 1971.
(5) C. Tourné, G. Tourné, S. A. Malik et T. J. R. Weakley, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, 1970, p. 3875.
(6) C. Tourné et G. Tourné, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1124.
(7) Travail en cours sur les structures des composés.

Laboratoire de Chimie minérale B,
Université des Sciences et Techniques du Languedoc,
place Eugène-Bataillon,
34060 *Montpellier Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Le dihydro-2,3 [1] benzosélénophène.* Note (*)

de MM. **Philippe Thibaut**, **Léon Christiaens** et **Marcel Renson**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous décrivons deux voies d'accès au dihydro-2,3 [1] benzo-sélénophène. La synthèse univoque des benzoyl-5 et —6 [1] benzosélénophènes nous a permis de montrer que le dihydro-2,3 [1] benzosélénophène subit l'acylation selon Friedel et Crafts en position 5.

Le [1] benzosélénophène donne préférentiellement des dérivés de substitution sur l'hétérocycle ([1]). Dans l'espoir d'accéder par substitution directe à des dérivés sur l'homocycle du [1] benzosélénophène, nous avons synthétisé le dihydro-2,3 [1] benzosélénophène

I a X = —Se—Se—CH_2—CH_2—Ph
b X = —Se—Cl

II, III, IV

V a R = —CH_3
b R = —C_6H_5

VI, VII, VIII

IX R_1 = —Cl a R' = —CHO
b R' = —H
X b R_1 = —CN
XI b R_1 = —CO—C_6H_5

Actuellement, seuls sont connus dans la littérature, les méthyl-2 ([2 a]), hydroxy-3 méthyl-2 ([2 b]), hydroxy-3 ([3 a]), hydroxy-3 méthyl-5 ([3 b]) hydroxy-3 diméthyl-2,5 ([3 b]), chloro-5 hydroxy-3 ([3 c]) et chloro-5 hydroxy-3 méthyl-2 ([3 c]) dihydro-2,3 [1] benzosélénophène.

La voie d'accès théoriquement la plus rapide au dihydro-2,3 [1] benzosélénophène (IV) non substitué est la réduction du séléno-indoxyle ([4]). Des essais réalisés dans ce sens (Wolff-Kischner, Clemmensen, $NaBH_3CN$) ont conduit à des mélanges inséparables de [1] benzosélénophène et de l'hétérocycle souhaité. Des tentatives d'hydrogénation catalytique ou d'hydroboration du [1] benzosélénophène ont donné des résultats comparables.

Nous nous sommes donc tournés vers une cyclisation électrophile d'un halogénure de β phénéthylsélénényle (I *b*). L'action du diséléniure sodique sur le bromure de phénéthyle donne le diséléniure correspondant I *a*; ce dernier, par action du chlorure de thionyle

conduit à I *b*. En présence de chlorure d'aluminium au sein du dichlorométhane, I *b* se cyclise avec un rendement de 5 à 10 % en hétérocycle recherché IV. Malgré les faibles rendements enregistrés c'est la méthode la plus rapide pour obtenir ce composé.

Une autre synthèse de IV beaucoup plus rentable est la cyclodéshydratation de l'alcool intermédiaire II obtenu par action de l'acide hypophosphoreux sur le bromure de sélénényle correspondant, lui-même obtenu à partir du sélénoéther III. On sait en effet ([5]) que l'acide hypophosphoreux est capable de réduire les bromures de sélénényle aromatiques en sélénols.

Le dihydro-2,3 [1] benzosélénophène est ainsi isolé avec des rendements de 40 à 50 %. Il est caractérisé par une analyse élémentaire (C, H) correcte ainsi que par celle (C, H, N) de son composé d'addition avec la trinitrofluorénone (T. N. F.). Son spectre de masse donne un pic moléculaire correct à $M/e = 184$ basé sur ^{80}Se.

Ce spectre présente en outre la répartition isotopique caractéristique d'un atome de sélénium par molécule. Néanmoins son spectre de RMN protonique présente une anomalie au niveau du signal des CH_2, qui se présente accidentellement sous forme d'un singulet.

Ainsi, à 60 MHz dans le tétrachlorure de carbone, on observe, à côté d'un massif aromatique (4 H, 7,18 à $6,78.10^{-6}$), un singulet (4 H, $3,12.10^{-6}$).

L'emploi d'autres solvants habituels ($CDCl_3$, C_6D_6) ne résout pas le singulet, pas plus d'ailleurs que l'utilisation de spectromètres à hauts champs.

C'est seulement en solution dans certains solvants particuliers ([6]) et à 300 MHz que la structure fine du système AA′ BB′ apparaît. D'autre part, la RMN du ^{13}C confirme la présence de 8 atomes de carbone dont 2 aliphatiques à 38,7 et $26,5.10^{-6}$ dans la molécule. De plus l'allure du spectre ultraviolet est très voisine de celle du séléniure d'éthyle et de phényle. Enfin IV s'aromatise quantitativement par le soufre en [1] benzosélénophène.

Le dihydro-2,3 [1] benzosélénophène s'additionne normalement une molécule de chlore ou de brome pour donner des dérivés cristallins.

Contrairement au dihydro-2,3 [1] benzothiophène qui se laisse nitrer notamment en position 6 ([7]), il est détruit par l'acide nitrique, et traité par le tétrafluoroborate de nitronium, il subit simplement une aromatisation. Par benzoylation selon Friedel et Crafts on obtient 87 % d'un mélange de deux isomères dans le rapport 95 : 5 (déterminé par CPV). Nous avons isolé le constituant principal de P_F : 121° (RMN, $CDCl_3$), δ (10^{-6}) : ArH, m 7,8-7,2, 8 protons; CH_2-CH_2, s, 3,3, 4 protons ; [ν_{CO} (KBr) : 1 640 cm^{-1}] et nous l'avons aromatisé par le soufre. La substance obtenue avec un rendement de 54 % a un P_F de 97° [ν_{CO} (KBr) : 1 640 cm^{-1}]. Le spectre RMN indique que la substitution doit s'être faite en 5 ou en 6 (présence d'un proton déblindé ne présentant pas de couplage ortho).

La synthèse univoque du benzoyl-6 [1] benzosélénophène a été réalisée de la façon suivante. Le magnésien du métabromochlorobenzène est traité de la façon habituelle ([8]) par le sélénium. Par hydrolyse, réduction au moyen de $NaBH_4$ et condensation avec l'acide β chloro propionique, on obtient l'acide β (*m*-chlorophénylséléno) propionique VII [F : 68°, ν_{CO} (KBr) : 1 700 cm^{-1}, rendement 70 %]. Ce dernier (26,3 g) est cyclisé par l'acide polyphosphorique ([9]) en chloro-7 sélénochromannone VIII (nous n'avons pas pu détecter de trace en CPV de l'isomère chloré en 4), avec un rendement de 76 % (F : 72°, ν_{CO} (KBr) : 1 660 cm^{-1}, RMN [CS_2, HMDS, δ (10^{-6})] : 3,21 (m, 4, CH_2CH_2); 6,98 (H_5); 7,24 (H_7); 7,89 (H_4); J_{4-5} = 8,6 Hz; J_{5-7} = 1,9 Hz).

Après réduction en chromannol (F : 115°), déshydratation en chromène et oxydation par SeO_2 ([10]), on isole le chloro-6 formyl-2 [1] benzosélénophène IX *a* [F : 104°, ν_{CO} (KBr) : 1 660 cm^{-1}, $\delta\ \mathrm{C}\!\begin{smallmatrix}\diagup O\\ \diagdown H\end{smallmatrix} = 9{,}84.10^{-6}$ (CS_2)].

L'oxydation de IX *a* par Ag_2O suivie de décarboxylation ([11]) donne le chloro-6 [1] benzosélénophène IX *b* avec un rendement de 69 % (F : 60°).

Ce dernier est transformé en nitrile X*b* par CuCN dans la quinoléine (rendement : 33 %). Ce nitrile s'est révélé identique au cyano-6 [1] benzosélénophène déjà décrit ([12]).

L'addition du bromure de phénylmagnésium suivie d'hydrolyse conduit au benzoyl-6 [1] benzosélénophène XI *b* [F : 114°, rendement : 71 %, $\nu_{C=O}$ (KBr) : 1 660 cm^{-1}]. Cette cétone s'est révélée différente du produit obtenu plus haut.

Nous avons alors synthétisé son isomère, le benzoyl-5 [1] benzosélénophène par la même technique au départ de cyano-5 [1] benzosélénophène ([12]) (rendement : 35 %).

Dans ce cas il y a identité avec le produit de benzoylation du dihydro-2,3 [1] benzosélénophène (P_F, infrarouge, RMN).

Ce fait permet donc de fixer en 5 la position de benzoylation de IV. Par analogie nous avons admis que l'acétylation [F : 41°, $\nu_{C=O}$ (KBr) : 1 660 cm^{-1}, RMN correcte, rendement : 21 %] se porte également sur ce sommet.

L'aromatisation au soufre donnerait donc l'acétyl-5 [1] benzosélénophène (rendement : 30 %, F : 62°). Cette réactivité est d'ailleurs identique à celle de l'analogue sulfuré ([13]).

Les spectres RMN ont été déterminés sur les spectromètres du centre de RMN de l'Université de Liège.

(*) Séance du 6 octobre 1975.

(1) T. Q. Minh, F. Mantovani, P. Faller, L. Christiaens et M. Renson, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 3955.

(2) (*a*) E. G. Kataev et coll., *Zh. Org. Khim.*, 3, 1967, p. 597; (*b*) N. Magdesieva et V. A. Vdovin, *Khim. Geter. Sœd*, 12, 1971, p. 1640.

(3) (*a*) T. Q. Minh, L. Christiaens et M. Renson, *Tetrah.*, 28, 1972, p. 5397; (*b*) P. Cagniant et G. Kirsch, *Comptes rendus*, 274 série C, 1972, p. 1394; (*c*)P. Cagniant et G. Kirsch, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 1202.

(4) R. Lesser et R. Weiss, *Chem. Ber.*, 45, 1912, p. 1835.

(5) R. Weber, *Thèse de doctorat*, Université de Liège, 1975, thèse annexe.

(6) Le Professeur M. Anteunis de l'Université de Gent (Belgique) a déterminé ces spectres.

(7) H. Challenger et P. Clapham, *J. Chem. Soc.*, 1948, p. 1615.

(8) A. Tadino, L. Christiaens, M. Renson et P. Cagniant, *Bull. Soc. chim. Belges*, 81, 1972, p. 595.

(9) M. Renson, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 73, 1964, p. 483.

(10) A. Ruwet, J. Meessen et M. Renson, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 78, 1969, p. 459.

(11) A. Ricci, D. Balucani et M. Bettelli, *Gazz. Chim., Ital.*, 101, 1971, p. 774.

(12) T. Q. Minh, L. Christiaens et M. Renson, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 2239.

(13) H. C. Brown et T. Inukai, *J. A. C. S.*, 83, 1961, p. 4825.

(14) L. Christiaens et M. Renson, *Bull. Soc. chim. Belges*, 79, 1970, p. 235.

Université de Liège,
Institut de Chimie organique,
1 bis, *quai Roosevelt,*
4000 Liège,
Belgique.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de la pyridazino [4.5-c] quinoléine et de quelques dérivés.* Note (*) de MM. **Alain Godard**, **Guy Queguiner** et **Paul Pastour**, présentée par M. Georges Champetier.

La pyridazino [4.5-*c*] quinoléine, la tétrahydro-1.2.3.4 dioxo-1.4 pyridazino [4.5-*c*] quinoléine ainsi que les dérivés méthylés en 5 de ces deux composés ont été synthétisés. La dioxo-1.3 amino-2 méthyl-4 dihydro-1.3 pyrrolo [3.4-*c*] quinoléine se forme en même temps que son isomère, la tétrahydro-1.2.3.4 dioxo-1.4 méthyl-5 pyridazino [4.5-*c*] quinoléine lors de la condensation de l'hydrazine sur la méthyl-2 quinoléine dicarboxylate de méthyle-3.4.

La synthèse de la pyridazino [4.5-*c*] quinoléine **1** s'inscrit dans le cadre d'un travail comprenant la synthèse de nouveaux hétérocycles azotés à partir de dérivés substitués de la quinoléine [(1), (2)].

1

L'hétérocycle **1** n'a presque pas été étudié puisque l'on ne trouve dans la littérature que quelques composés ayant le même squelette cyclique. Ce sont la tétrahydro-1.2.3.4 dioxo-1.4 méthyl-5 pyridazino [4.5-*c*] quinoléine (3) et deux de ses dérivés (4).

1. Synthèse de la pyridazino [4.5-*c*] quinoléine. — Nous avons réduit la quinoléine dicarboxylate de méthyle-3.4 puis condensé l'hydrazine sur le produit de réduction.

La quinoléine dicarboxylate de méthyle-3.4 **2** a été préparée par deux voies :

— soit par estérification de l'anhydride de l'acide quinoléine dicarboxylique-3.4 **3** préparé par K. Hohenlohe (5);

— soit à partir de la méthyl-2 quinoléine dicarboxylate de méthyle-3.4 **4** préparée par G. Stefanovic (6). Le groupe méthyle de **4** est oxydé en aldéhyde par SeO_2 pour donner la formyl-2 quinoléine dicarboxylate de méthyle-3.4 **5** le groupe aldéhyde est ensuite oxydé en un acide qui est dicarboxylé pour donner le diester **2**.

SeO_2 / dioxanne ; H_2O_2–AcOH ; MeOH, H_2SO_4

4 **5** **3** **2**

Formyl-2 quinoléine dicarboxylate de méthyle-3.4 **5**. — $C_{14}H_{11}NO_5$, F 92°C.

Infrarouge (KBr) : $\nu_{(C=O)}$: 1 735 cm^{-1} F et 1 700 cm^{-1} F.

RMN ($CDCl_3$, δ/TMS) : H (CHO) : 10,16; H (CO_2CH_3) : 3,99 et 4,03; H_5 et H_8 : massif centré à 8,2; H_6 et H_7 : massif centré à 7,8.

Quinoléine dicarboxylate de méthyle-3.4 **2**. — $C_{13}H_{11}NO_4$, F 124°C.

Infrarouge (KBr) : $\nu_{(C=O)}$: 1 740 cm^{-1} F.

RMN ($CDCl_3$, δ/TMS) : H (CO_2CH_3) : 3,97 et 4,07; H_5 : 8,17; H_6, H_7 et H_8 : massif centré à 7,8.

Notons que deux dérivés de la formyl-2 quinoléine dicarboxylate de méthyle-3.4 **5** ont été synthétisés :

6 **7**

L'oxo-1 dihydro-1.2 pyridazino [4.5-b] quinoléine carboxylate de méthyle-10 **6**. — $C_{13}H_9N_3O_3$, F 264°C.

Infrarouge (KBr) : $\nu_{(C=O)}$: 1 660 cm^{-1} F et 1 725 cm^{-1} F.

RMN (DMSO, δ/DMSO) : H (OCH_3) : 1,55; H_4 : 5,94; H_6, H_7, H_8 et H_9 : massif centré à 5,5.

La (N-*morpholino*) *iminométhyl-2 quinoléine dicarboxylate de méthyle-3.4* **7**. — $C_{18}H_{19}N_3O_5$, F 186°C.

Infrarouge (KBr) : $\nu_{(C=O)}$: 1 720 cm^{-1} F.

La pyridazino [4.5-*c*] quinoléine **1** et la méthyl-5 pyridazino [4.5-*c*] quinoléine **8** ont été obtenues par réduction des diesters **2** et **4** à l'aide d'hydrures métalliques ($LiAlH_4$ ou Al $(isC_4H_9)_2H$) à −60°C puis par réaction de l'hydrazine.

1) [Al $(isC_4H_9)_2H$ ou $LiAlH_4$] −60°C puis H_2O
2) N_2H_4, H_2O

2 R=H
4 R=CH_3

1 R=H
8 R=CH_3

Pyridazino [4.5-*c*] *quinoléine* **1**. — $C_{11}H_7N_3$, F 238°C.

Infrarouge (KBr) : $\nu_{(C=C/C=N)}$: 1 610 cm^{-1} F; 1 600 cm^{-1} f et 1 590 cm^{-1} e.

RMN ($CDCl_3$, δ/TMS) : H_1 : 10,3; H_4 : 9,70; H_5 : 9,43; H_{10} : 8,70; H_7 : 8,35; $H_{8,9}$: 7,97.

Méthyl-5 pyridazino [4.5-*c*] *quinoléine* **8**. — $C_{12}H_9N_3$ F 244°C.

Infrarouge (KBr) : $\nu_{(C=C/C=N)}$: 1 620 cm^{-1} F; 1 600 cm^{-1} F et 1 565 cm^{-1} m.

RMN ($CDCl_3$, δ/TMS) : H_1 : 10,35; H_4 : 9,85; H_{10} : 8,65; H_7 : 8,20; H_8 et H_9 : 7,86; $H(CH_3)$: 3,12.

2. SYNTHÈSE DE TÉTRAHYDRO-1, 2, 3, 4 DIOXO-1.4 PYRIDAZINO [4.5-*c*] QUINOLÉINES. — La réaction de l'hydrazine hydratée avec les diesters **2** et **4** a donné lieu aux constatations suivantes :

— L'hydrazine réagit avec la quinoléine dicarboxylate de méthyle-3.4 **2** dans l'éthanol à reflux pour donner après acidification la tétrahydro-1.2.3.4 dioxo-1.4 pyridazino [4.5-*c*] quinoléine **9**.

2 —1) N_2H_4 2) HCl→ **9**

— L'action de l'hydrazine dans les mêmes conditions sur la méthyl-2 quinoléine dicarboxylate de méthyle-3.4 **4** conduit à un mélange de deux isomères : la tétrahydro-1.2.3.4 dioxo-1.4 méthyl-5 pyridazino [4.5-*c*] quinoléine **10** et la dioxo-1.3 amino-2 méthyl-4 dihydro-1.3 pyrrolo [3.4-*c*] quinoléine **11**. Environ 50 % d'ester **4** ne réagissent pas.

4 —1) N_2H_4 2) HCl→ **11** + **10**

Les deux isomères **10** et **11** sont aisément séparés grâce à leur différence importante de solubilité dans EtOH chaud.

La différence de réactivité des deux esters **2** et **4** vis-à-vis de l'hydrazine peut s'expliquer par l'encombrement stérique du groupe méthyle de **4**. Cet effet se traduit par une réaction incomplète de l'hydrazine et par la formation d'un cycle pyrrolique **11** qui se place plus facilement que le cycle pyridazinique **10** entre le CH_3 et le proton benzénique en péri. Notons enfin que le N-amino imide **11** réagit rapidement avec les aldéhydes aromatiques pour donner des dérivés du type **12**.

11 —Ar—CHO, EtOH à reflux→ **12**

12 a) Ar = C_6H_5 F = 219°C

b) Ar = C_6H_4—OCH_3 F = 192°C

Tétrahydro-1.2.3.4 *dioxo*-1.4 *pyridazino* [4.5-*c*] *quinoléine* **9**. — $C_{11}H_7N_3O_2$, F > 355°C.

Infrarouge (KBr) : $\nu_{(C=O)}$: 1 660 cm^{-1}.

RMN (DMSO, δ/DMSO) : H_5 : 6,95; H_{10} : 7,23; H_7, H_8 et H_5 : massif centré à 5,4.

Tétrahydro-1.2.3.4 *dioxo*-1.4 *méthyl*-5 *pyridazino* [4.5-*c*] *quinoléine* **10**. — $C_{12}H_9N_3O_2$, F > 340°C (litt. : > 260°C).

Infrarouge (KBr) : $\nu_{(C=O)}$: 1 650 cm^{-1} F.

Dioxo-1.3 *amino*-2 *méthyl*-4 *dihydro*-1.3 *pyrrolo* [3.4-*c*] *quinoléine* **11**. — $C_{12}H_9N_3O_2$, F 234°C.

Infrarouge (KBr) : $\nu_{(C=O)}$: 1 785 cm^{-1} m et 1 720 cm^{-1} F.

RMN (DMSO, δ/DMSO) : H (CH_3) : 0,38; H (NH_2) : 2,48; H_9 : 6,44; H_8, H_7 et H_9 : massif centré à 5,3.

(*) Séance du 6 octobre 1975.

(1) A. Godard, G. Queguiner et P. Pastour, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 906.
(2) P. Duballet, A. Godard, G. Queguiner et P. Pastour, *J. Het. Chem.*, 1973, p. 1079.
(3) D. Kreysig, G. Kempter et H. H. Stroh, *Z. Chem.*, 1969, p. 230.
(4) W. Ried et P. Wiedemann, *Chem. Ber.*, 1971, p. 3341.
(5) K. Hohenlohe-Oehringen, A. Rhomberg et H. Bretschneider, *Monatsch. Chem.*, 1966, p. 135.
(6) G. Stefanovic, M. Pavicic-Woss, Lj. Lorenc et M. Lj. Mihailovic, *Tetrahedron*, 1959, p. 97.

Équipe de Recherche de Chimie organique,
Institut National Supérieur de Chimie industrielle
de Rouen,
76130 *Mont-Saint-Aignan.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Utilisation du* N-*tributylstannyl pyrazole comme agent de déquaternarisation.* Note (*) de MM. **Roger Gassend**, **Jean-Claude Maire** et **Henri J.-M. Dou**, présentée par M. Georges Champetier.

L'utilisation du N-tributylstannyl pyrazole permet la déquaternarisation de certaines bases hétéro-aromatiques, en conduisant à un N-alkyl pyrazole et à la base hétérocyclique libre. Ces deux derniers composés sont isolés du mélange réactionnel par distillation directe. Le temps de réaction peut être très court.

I. Méthode. — Un dérivé halogéné (chlorure ou bromure) réagit avec le tributyl-stannyl pyrazole, sans solvant, à 100°, pour conduire avec un rendement voisin de 90 % au dérivé N-alkylé du pyrazole (1).

C'est cette propriété qui a été utilisée pour réaliser la déquaternarisation de certaines bases aza-aromatiques.

Le sel quaternaire et l'amine stannique sont mélangés en quantités équimoléculaires dans un ballon à distiller muni d'un ensemble de distillation. Les composés sont chauffés au bec Bunsen (température du pot voisine de 200-220°C) et on distille (pour les cas cités dans le tableau) les composés obtenus. On recueille ainsi le dérivé N-alkylé du pyrazole, l'amine libre, et deux sous produits (cela dépend de l'efficacité de la distillation) : du pyrazole et l'halogénure correspondant de tributyl étain. Les rendements sont indiqués dans le tableau.

Une température de réaction plus basse est concevable, mais le temps de réaction sera plus long, la distillation étant toujours effectuée en fin de réaction (90° pendant 8 h par exemple).

II. Résultats obtenus. — Ils sont consignés dans le tableau. Cette méthode constitue donc un complément de celles déjà décrites dans la littérature [(2), (3), (4)]. Elle donne les meilleurs résultats lorsque l'équilibre halogénure-base, est déjà amorcé dans les conditions de la réaction (température puisque le rôle du dérivé stannique consiste à éliminer du milieu réactionnel l'halogénure quaternarisant. Des solvants non protiques sont aussi utilisables pour assister la réaction.

Cependant, un des avantages de la méthode est de conduire par simple distillation aux produits attendus, sans que l'halogénure d'alkyle libéré soit présent, donc sans réaction de requaternarisation possible.

Tableau

Substrats	Halogénures (sels) et rendements			
sels de	Φ CH_2Br	Φ CH_2Cl	Φ $(CH_2)_2Cl$	n-C_4H_9Br
pyridine	96	–	–	20
méthyl-2 pyridine	95	–	–	–
méthyl-3 pyridine	79	–	–	18
méthyl-4 pyridine	74	–	75	–
diméthyl-2.4 pyridine	85	79	–	–
diméthyl-2.6 pyridine	78	–	–	–
triméthyl-2.4.6 pyridine	52	–	–	–
éthyl-2 pyridine	70	–	–	30
t-butyl-4 pyridine	54	–	–	–

Nota. — Lorsque l'agent quaternarisant est l'iodure de N-méthyle, la réaction ne s'effectue pas avec un rendement satisfaisant : entre 2 et 8 %. Cette anomalie apparente étant due à la formation de produits secondaires lors de la réaction du tributylstannyl pyrazole sur un iodure d'alkyle.

III. Réactifs. — (*a*) *Méthoxytributylétain.* — On utilise de l'oxyde de tributylétain (T.B.T.O.) commercial, qui est porté à reflux pendant 12 h avec du carbonate de méthyle, le mélange étant équimoléculaire. On distille ensuite le méthoxy-tributylétain. É 15 mmHg 148°, rendement par rapport au T.B.T.O. 96 %.

(*b*) N-*tributylstannyl pyrazole.* — On chauffe à 180-200° un mélange de 160,5 g (0,5 mole) de méthoxytributylétain et de 38 g (0,55 mole) de pyrazole. On distille au fur et à mesure le méthanol formé au cours de la réaction. Quand on a obtenu 14 à 15 g d'alcool, on distille sous vide les produits de départ qui n'ont pas réagi, puis on recueille 164 g de N-tributylstannyl pyrazole. É 15 mmHg 174-176°, rendement par rapport au pyrazole de départ : 90 %. Le composé ainsi obtenu est stable et peut être conservé en flacon bouché. RMN ($CDCl_3$-TMS) protons pyrazoliques : 2 H 7,40 (d), 1 H 6,15 (t); protons butyles : 27 H entre 0,5-0,3.

(*) Séance du 3 novembre 1975.

(1) R. Gassend, J.-C. Maire et H. J.-M. Dou, *Synthesis*, 1975 (à paraître).
(2) D. Aumann et L. W. Deady, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1973, p. 32.
(3) E. C. F. Ko et K. T. Leffek, *Can. J. Chem.*, 1972, p. 1297.
(4) U. Berg, R. Gallo et J. Metzger, *Journées de Chimie organique*, Orsay, 1975.

R. G. et J.-C. M. :
Laboratoire de Chimie des Organométalliques,
Université de Droit, d'Économie et des Sciences
d'Aix-Marseille,
Centre de Saint-Jérôme,
13397 *Marseille Cedex* 4;

H. J.-M. D. :
Laboratoire de Chimie organique A,
associé au C.N.R.S. n° 126,
Université de Droit, d'Économie et des Sciences
d'Aix-Marseille,
Centre de Saint-Jérôme,
13397 *Marseille Cedex* 4.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensation de la diméthylaminométhyl-2 hydroxy-3 pyridine avec les énamines : tautomérie cycle-chaîne des produits d'hydrolyse.* Note (*) de MM. **Dominique Blondeau** et **Henri Sliwa**, présentée par M. Henri Normant.

La base de Mannich de l'hydroxy-3 pyridine a été condensée avec diverses énamines pour conduire à des O, N cétals cycliques dont les produits d'hydrolyse sont étudiés sur le plan structural : il est en particulier montré que ces derniers ne possèdent pas nécessairement une structure pyrannique.

En vue d'obtenir des structures aza-5 chromanniques dont peu de représentants sont connus [(1), (3)] nous avons réalisé des condensations de la diméthylaminométhyl-2 hydroxy-3 pyridine **1** avec diverses énamines et effectuée l'hydrolyse des produits résultants.

La condensation des bases de Mannich phénoliques avec les énamines a été tout particulièrement étudiée par M. von Strandtmann et coll. (1) qui ont montré que l'alcoylation de l'énamine par une base de Mannich orthophénolique s'accompagne d'une cyclisation spontanée conduisant à un O, N cétal cyclique selon le schéma suivant :

Il s'agit de condensations thermiques pour lesquelles on peut admettre l'intervention d'une ortho méthylène quinone intermédiaire, ou plus vraisemblablement un mécanisme concerté (1).

M. von Strandtmann décrit ainsi, dans le cadre d'une synthèse générale de cycles condensés contenant le cycle pyrannique, la condensation de la base de Mannich de l'hydroxy-3 pyridine avec des énamines dérivées de l'isobutyraldéhyde et de la benzoyl-1 pipéridone-4; les O, N cétals résultants n'étant pas isolés mais directement transformés par hydrolyse en hémicétals cycliques (1).

En vue d'appliquer cette réaction à diverses énamines, nous avons repris les conditions opératoires générales décrites par cet auteur (chauffage durant 2 à 8 h d'un mélange équimoléculaire d'énamine et de base de Mannich phénolique à reflux du dioxanne sous courant d'azote) et les avons appliquées à la pyrrolidino-énamine de l'isobutyraldéhyde. Mais, même après 24 h de reflux nous n'avons constaté un dégagement de diméthylamine que de l'ordre de 10 à 15 % de la quantité attendue. Le remplacement du groupe pyrrolidine par celui de la morpholine est inopérant ainsi que les essais de catalyse acide (acide paratoluène sulfonique) ou basique (ter Bu OK) que nous avons tentés. Par contre, l'élévation de la température de réaction à 140-145°C, en opérant à reflux de l'éther dibutylique nous a permis d'obtenir, après hydrolyse le diméthyl-3 hydroxy-2 aza-5 chromanne avec un rendement identique à celui annoncé dans la littérature (1).

Nous avons ainsi condensé la base de Mannich de l'hydroxy-3 pyridine avec l'α-morpholinostyrène **2**, le β-pyrrolidinostyrène **3** et la pyrrolidino-énamine de la N-benzyl pipéridone-4 **4**. Les O, N cétals résultants (respectivement **5**, **6** et **7**) n'ont pas été en général isolés sauf dans le cas du composé **5** qui cristallise spontanément au sein du milieu

réactionnel; **6** et **7** se présentant sous forme d'huile ont été hydrolysés directement. Nous nous sommes attachés à l'étude de ces produits d'hydrolyse (respectivement **8**, **9** et **10**) et avons montré que leur structure n'est pas nécessairement celle d'un hémicétal dihydropyrannique.

En effet, on peut s'attendre à ce que ces hémicétals cycliques donnent lieu éventuellement à un équilibre avec la forme ouverte correspondant à une hydroxy-3 pyridine substituée en —2 par une chaîne γ-carbonylée (par exemple 8 *a* ⇄ 8 *b*).

L'étude spectroscopique infrarouge (en pastille de KBr) montre que les composés **9** et **10** possèdent effectivement la structure d'hémicétal cyclique, à l'état solide ; on note, en particulier, l'absence de vibration de valence d'un groupe carbonyle. En solution s'établit un équilibre avec la forme ouverte : c'est ainsi que le spectre du composé **10** dissous dans $CHCl_3$ montre une absorption à 1 690 cm^{-1} correspondant à l'existence d'un carbonyle dont la fréquence habituelle est abaissée par suite d'une liaison hydrogène.

Par contre, le dérivé **8** existe exclusivement sous la forme ouverte **8** *b*, ceci aussi bien à l'état solide qu'en solution; le spectre infrarouge (KBr) montre une intense absorption à 1 685 cm^{-1} correspondant à une cétone conjuguée et le spectre RMN ($CDCl_3$) se présente sous forme de pics bien définis pour les protons de la chaîne latérale dont les déplacements sont en accord avec la structure cétonique.

Cette différence structurale avec les composés précédents peut s'interpréter par le fait que, dans le cas du dérivé **8**, le groupe phényle stabilise par conjugaison le carbonyle de la forme ouverte.

On remarquera que le précurseur du composé **8** possède bien la structure cyclique **5**; aussi bien à l'état solide qu'en solution on ne décèle d'absorption correspondant à la vibration $\nu\, C{=}\overset{+}{N}\!<$ d'une forme ouverte phénoxy-immonium.

Il convient de noter que les composés cycliques **9** et **10** peuvent exister sous deux formes diastéréoisomères, lesquelles sont vraisemblablement en équilibre en solution du fait de l'existence de la forme ouverte (on observe effectivement un spectre de RMN mal défini). Par contre, nous avons toutes raisons de penser, qu'à l'état solide, nous isolons, dans chaque cas, un seul isomère, car ils présentent un point de fusion net. On peut alors avancer à titre d'hypothèse, que nous sommes en présence de la structure thermodynamiquement la plus stable, à savoir une structure *cis* pour le dérivé **9** dont la conformation privilégiée (voire exclusive) présenterait le groupe phényle en -3 en position équatoriale et le groupe OH en -2 en position axiale conformément à l'effet anomère; la largeur à mi-hauteur du signal du proton en -2 (5,5 Hz) s'accorde avec cette interprétation. Le même raisonnement appliqué au composé **10** conduit à lui attribuer une jonction des deux cycles non aromatiques du type *trans* : cette jonction est alors assurée par des liaisons équatoriales, le groupe OH en -2 étant axial. C'est en effet une structure semblable que M. Moreau et coll. attribuent au seul isomère isolable de l'hydroxy-4 *a* hexahydro-1.2.3.4, 4 *a*, 9 *a* xanthène ([4]).

Description des composés nouveaux :

— Morpholino-2 phényl-2 aza-5 chromanne (**5**) : par action de **1** + **2** à 142° durant 8 h; Rdt : 58 %; F 161°C.

— (Benzoyl-2')-éthyl-2 hydroxy-3 pyridine (**8** *b*) : par hydrolyse du précédent 1 h à 75°C Rdt : 100 % ; F 126°C; DNPH : F 179°C.

— Hydroxy-2 phényl-3 aza-5 chromanne (**9**) : par action de **1** + 3 à 142° durant 6 h puis hydrolyse par une solution diluée de HCl 8 h à 70°; Rdt : 68 %; F 98°C.

— Benzyl-8 hexahydro-5 *a*.6.7.8.9.9 *a* hydroxy-5 *a* 10-H pyridino [2'.3' : 5.6] pyranno [3.2-*c*] pyridine (**10**) : par action de **1** + **4** 9 h à 142° suivie d'hydrolyse à 75° pendant 1 h; Rdt : 93 %; F 167,5°C; DNPH de la forme ouverte : F 198°C.

Tous les composés décrits donnent des résultats analytiques corrects, et leurs spectres infrarouge et de RMN sont en accord avec les structures attribuées.

En conclusion, la présente Note montre que les condensations d'énamines avec la base de Mannich de l'hydroxy-3 pyridine demandent à être conduites à des températures plus élevées que celle indiquée dans la littérature ([1]) et que, par ailleurs, l'hydrolyse des O, N cétals cycliques obtenus ne conduit pas nécessairement à des hydroxy-2 aza-5 chromannes; ces derniers peuvent éventuellement n'exister que sous leur forme ouverte si des facteurs structuraux stabilisent la fonction carbonylée par conjugaison.

Des résultats plus complets feront l'objet d'une publication ultérieure.

(*) Séance du 20 octobre 1975.

([1]) M. von Strandtmann, M. P. Cohen et J. Shavel Jr., *J. Heterocycl. Chem.*, 7, 1970, p. 1311.

([2]) R. B. Moffet, *J. Org. Chem.*, 35, 1970, p. 3596.

([3]) W. H. Hunter et J. B. Harbridge, *Ger. Offen.*, 2.014.779 (ClC 07d), 1er octobre 1970, C. A. 74, 1971, 13127z.

([4]) M. Moreau, R. Longeray et J. Dreux, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 997.

Laboratoire de Chimie organique II,
Groupe INSERM U. 62,
Université des Sciences et Techniques de Lille,
B. P. n° 36,
59650 *Villeneuve-d'Ascq.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Complexes du zirconium présentant une prochiralité métallique.* Note (*) de MM. **Gérard Tainturier**, **Bernard Gautheron**, **Patrice Renaut** et **Patrick Étievant**, présentée par M. Henri Normant.

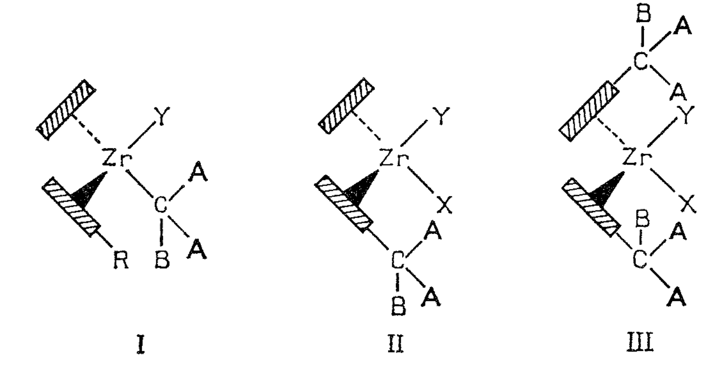
Une étude préalable de la synthèse de complexes $(h^5C_5H_4R)_2ZrCl_2$ et $(h^5C_5H_4R)_2ZrClX$ est réalisée pour aborder des structures présentant une chiralité centro-métallée. Dans le cas des composés du deuxième type, on met en évidence la prochiralité de l'atome métallique en observant la diastéréotopie de substituants R appropriés.

On connaît de nombreux complexes tétraédriques présentant un environnement asymétrique autour de l'atome central pour les éléments des groupes IV_a et V_a et, récemment, des études stéréochimiques effectuées sur des molécules à chiralité centro-métallée sur un atome de titane ont été publiées [(1), (2)].

Aucune recherche n'avait encore été réalisée dans ce domaine à partir des éléments de la deuxième période des métaux de transition. Nous nous proposons de synthétiser des complexes chiraux du zirconium portant deux coordinats π-liés et deux coordinats σ-liés du type $(h^5C_5H_5)(h^5C_5H_4R)ZrXY$ = CpCp′ZrXY.

Le choix d'une telle structure est dicté par le fait que la présence des coordinats π-liés diminue considérablement la possibilité de redistribution autour de l'atome métallique. De plus, un marquage stéréochimique judicieux des cyclopentadiényles ou d'un coordinat σ-lié doit permettre de mettre en évidence l'asymétrie métallique en observant la non-équivalence magnétique de groupes appropriés.

En effet, la structure I présente une diastéréotopie σ-liée des groupes **A** alors que la structure II présente une diastéréotopie π-liée.



De plus, il est possible de caractériser la prochiralité de l'atome métallique de la structure III par l'anisochronie des groupes **A**.

Les structures des types I et II qui portent deux coordinats π-liés différents ne sont pas immédiatement accessibles et nous avons dû, pour les obtenir, mettre au point tout le processus opératoire (prochaine publication).

Cette Note décrit la préparation de la famille des dérivés $(h^5C_5H_4R)_2ZrCl_2$ précurseurs de structures du type III.

Très peu de complexes du zirconium comportant deux cyclopentadiényles substitués π-liés étaient connus [(3), (4)].

La meilleure voie d'accès consiste à traiter un fulvène convenablement substitué par $AlLiH_4$ ou par un organolithien, et à condenser l'anion formé sur $ZrCl_4$, dans le tétrahydrofuranne à 0°.

$$\text{fulvène}(R_1,R_2) + R \longrightarrow C_5H_4^-\text{–}CR_1R_2R_3 \xrightarrow{ZrCl_4} (h^5C_5H_4CR_1R_2R_3)ZrCl_2$$

$R = AlLiH_4$, $R_3 = H$ ou $R = R_3Li$

Nous avons isolé puis caractérisé les composés du tableau I par spectroscopie RMN, fragmentation de masse et microanalyse.

TABELAU I

	$(h^5C_5H_4CR_1R_2R_3)_2ZrCl_2$				RMN (5)				Masse
	R_1	R_2	R_3	F (°C)	$R_1R_2R_3$	Cp	CH	CH_2	$M^{+\cdot}$
1.....	CH_3	CH_3	H	135	R_1R_2 1,21 d (12)	6,20-6,30 m (8)	3,12 hp (2)	– –	374
2.....	CH_2CH_3	CH_2CH_3	H	142	CH_3 0,83 t (12)	6,10-6,40 m (8)	2,82 qt (2)	1,62 m (8)	430
3.....	H	H	C_6H_5	118	R_3 7,24 s (10)	6,21 s (8)	– –	4,00 s (4)	470
4.....	CH_3	CH_3	C_6H_5	215	R_1R_2 1,78 s (12) R_3 7,23 s (10)	5,95-6,07 m (4) 6,30-6,42 m (4)	– – – –	– – – –	526

Tous les produits sont incolores et recristallisés dans le mélange chlorure de méthylène-hexane. A l'état solide, ils présentent une bonne stabilité à l'air.

Les spectres de masse sont compatibles avec les structures indiquées et l'on repère en particulier pour tous les composés les fragments : M – HCl, M – Cl, M – Cp', M – 2HCl, M – Cp' – HCl. De plus, pour **2**, on observe la fragmentation caractéristique du substituant. Le pic moléculaire n'apparaît pas pour les complexes **10** et **11**, mais la masse M – 91 $(M-CH_2C_6H_5)$ est très abondante (tableau II).

On pouvait alors penser accéder très facilement à des structures prochirales III par substitution de l'un des chlores des composés **1** à **4** par un groupement quelconque. Or, les complexes $(h^5C_5H_4R)_2ZrClY$ sont extrêmement sensibles à l'air (6), et leur instabilité interdit l'utilisation de la chromatographie comme technique analytique. Pour éviter une purification des produits réactionnels, nous avons déterminé les conditions expérimentales optimales de la synthèse du seul composé de monosubstitution.

Nous avons essentiellement cherché à substituer sélectivement l'un des atomes de chlore des composés de départ, soit par un reste OR′ provenant d'un alcool, soit par un reste $CH_2C_6H_5$ provenant d'un organomagnésien.

Dans le premier cas, la méthode employée est adaptée de celle décrite par Gray et Brubaker ([7]). Nous avons utilisé le toluène comme solvant et maintenu la température vers 80°C dès le début de la réaction. Par action du cyclohexanol ou de l'alcool benzylique sur le dérivé **1** et par action du cyclohexanol ou du (−)menthol sur $(h^5C_5H_5)_2ZrCl_2$, nous avons isolé les composés **5** à **8** décrits dans le tableau II.

TABLEAU II

	$(h^5C_5H_4R)_2ZrClR'$			RMN ([5])				Masse
	R	R′	F (°C)	C_5H_4	O–C–H	R	R′	$M^{+\cdot}$
5...	H	OCy ([a])	120 ([d])	6,25 s (10)	3,68-4,19 m (1)	– –	0,80-2,00 m (10)	354
6...	$CH(CH_3)_2$	OCy	liq.	5,90-6,30 m (8)	3,55-4,15 m (1)	3,00 hp (2) 1,16 d ([c])	0,80-2,00 m ([c])	438
7...	H	OMent ([b])	140	6,27 s (10)	3,40-3,95 m (1)	– –	0,50-2,40 m (18)	410
8...	$CH(CH_3)_2$	$OCH_2C_6H_5$	liq.	5,95-6,15 m (8)	– –	2,94 hp (2) 1,10 d (12)	7,26 s (5) 5,05 s (2)	– –
9...	$CH(CH_3)_2$	$CH_2C_6H_5$	liq.	5,70-5,85 m (8)	– –	2,92 hp (2) 1,14 dd (12)	6,75-7,30 m (5) 2,19 s (2)	– – –
10..	$C(CH_3)_2C_6H_5$	$CH_2C_6H_5$	liq.	5,50-6,15 m (8)	– –	7,13 s (10) 1,66 s (6) 1,69 s (6)	6,60-7,30 m (5) 2,33 s (2)	$M^{+\cdot}-91$
11..	$(h^5CpiPr)_2ZrBz_2$		60	5,50-5,80 m (8)	– –	2,61 hp (2) 1,10 d (12)	6,60-7,30 m (10) 1,73 s (4)	$M^{+\cdot}-91$

([a]) Reste cyclohexyloxy.
([b]) Reste (−) menthyloxy.
([c]) Signaux de R et R′ non distincts.
([d]) Ce composé est également obtenu quand on oppose $(h^5C_5H_5)_2ZrHCl$ à la cyclohexanone (résultat inédit).

Dans le deuxième cas, nous avons utilisé une méthode signalée dans la littérature ([8]) et qui consiste à traiter le complexe métallique dichloré par un organomagnésien dans des proportions stoechiométriques rigoureuses. En faisant réagir le chlorure de benzylmagnésium sur **1** et **4**, nous avons isolé et caractérisé les dérivés **9** et **10**. Le complexe **11** $[C_5H_5CH(CH_3)_2]_2Zr(CH_2C_6H_5)_2$ a été préparé dans le but de contrôler la sélectivité de la technique de monosubstitution par comparaison de son spectre RMN avec celui de **9**.

La non-équivalence magnétique que l'on pouvait attendre au niveau des groupes méthyle de **6** et **8** n'apparaît pas à la fréquence RMN utilisée (60 Mz). En revanche, elle

apparaît clairement pour ces mêmes substituants dans les composés **9** et **10** matérialisant ainsi la prochiralité de l'atome métallique.

Les composés **5** à **8**, très instables vis-à-vis de l'air et de l'eau, se décomposent en donnant les dérivés $[(h^5C_5H_4R)_2ZrCl]_2O$ et des produits non caractérisés. Les oxydes ont été identifiés à des échantillons authentiques préparés selon Reid (9); l'un d'eux, provenant de l'hydrolyse de **6**, **1** ou **8**, présente une diastéréotopie marquée des groupements méthyle du substituant.

Une prochaine publication sera consacrée à la synthèse de complexes du zirconium à chiralité centro-métallée.

(*) Séance du 20 octobre 1975.

(1) C. Moïse, J. C. Leblanc et J. Tirouflet, *Tetrahedron Letters*, 1974, p. 1723.
(2) A. Dormond, J. Tirouflet et F. Le Moigne, *J. Organometal. Chem.*, 69, 1974, p. C 7.
(3) G. W. Watt et F. O. Drummond, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 5926.
(4) A. N. Nesmeyanov et coll., *Bull. Acad. Sci. U. S. S. R., Div. Chem. Sci.*, 1969, p. 1220.
(5) δ en parties par million; s = singulet, d = doublet, dd = doublet dédoublé, qt = quintuplet, hp = heptuplet, m = multiplet, intensité entre parenthèses; référence interne = TMS; solvant = $CDCl_3$.
(6) Toutes les synthèses et manipulations des dérivés σ-substitués sont effectuées sous atmosphère d'argon.
(7) D. R. Gray et C. H. Brubaker, *Inorg. Chem.*, 10, 1971, p. 2143.
(8) G. Fachinetti et G. Floriani, *Chem. Comm.*, 1972, p. 654.
(9) A. F. Reid et coll., *Australian J. Chem.*, 18, 1965, p. 173.

Laboratoire des Organométalliques
et de Polarographie organique
associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences Gabriel,
6, *boulevard Gabriel,*
21000 *Dijon.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Le système binaire eau-diméthylsulfoxyde.* Note (*) de M. **Jean-Claude Rosso** et Mme **Luce Carbonnel**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude des équilibres liquide-solide du système eau-DMSO et l'exploitation calorimétrique des invariants montrent que la seule phase intermédiaire existante est le trihydrate : DMSO.3 H_2O. Il se décompose péritectiquement à — 63,0°C et participe avec le DMSO solide à une eutexie à — 70,0°C. Les deux autres hydrates à 2,5 et 0,5 molécules d'eau, antérieurement signalés, n'existent pas. Une eutexie métastable se manifeste à — 74°C lorsque le trihydrate ne cristallise pas.

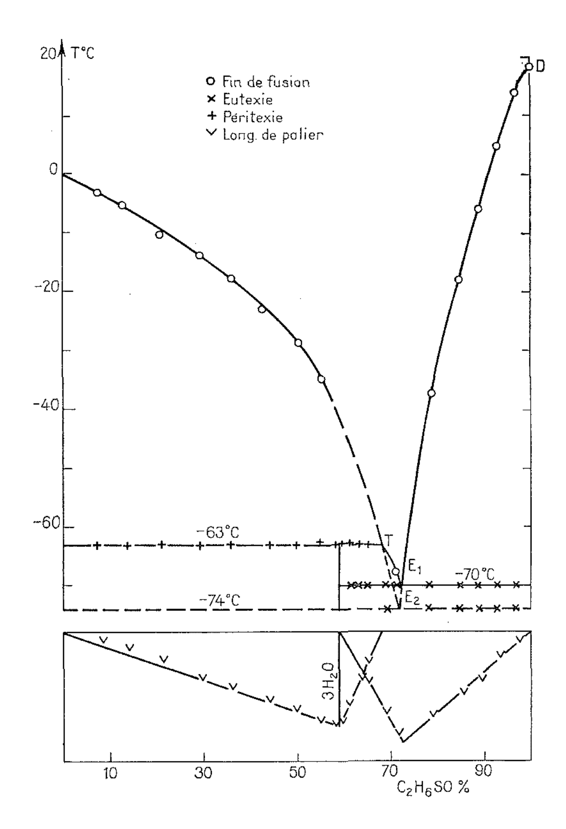
Dans le but de rechercher de nouveaux clathrates [(1) et (2)] ou d'apporter des précisions sur les formules et les domaines d'existence de phases déjà signalées, nous avons récemment, repris l'étude du système eau-acétone (3), établi le diagramme de phases dans son ensemble et retrouvé la formule X.17 H_2O du clathrate de type II. Le diméthylsulfoxyde ($CH_3-\underset{\displaystyle O}{\underset{|}{S}}-CH_3$) un peu plus encombrant que la diméthylcétone ($CH_3-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-CH_3$) a ensuite retenu notre attention et c'est le système binaire eau-DMSO qui est décrit dans cette Note.

Ce système a fait l'objet de travaux récents. En 1966, R. N. Havemeyer (4), en mesurant le point de congélation de solutions aqueuses est parvenue à tracer les branches de liquidus pour les faibles et les fortes concentrations, la vitrification l'ayant empêché d'obtenir des résultats valables dans la zone médiane. En 1968, D. H. Rasmussen et A. P. MacKenzie (5), opérant par analyse thermique différentielle à l'échauffement, ont établi un diagramme complet et mis en évidence trois hydrates : le premier DMSO.3 H_2O fondant à -62 ± 1°C; les deux autres à 2,5 et 0,5 molécules d'eau participent à une eutexie à -73°C et présentent la particularité rare de se décomposer à la même température au cours de deux péritexies situées à -70°C de part et d'autre du puits eutectique. Il faut remarquer que l'exploitation calorimétrique des paliers d'invariance ne semble pas avoir été faite, aucun graphique de Tammann ne venant étayer l'interprétation des réactions invariantes.

Nous avons repris l'étude de ce système par analyse thermique à l'échauffement en couplant les méthodes directe et différentielle et en opérant sur des mélanges de même masse dont la cristallisation complète est assurée par un traitement thermique approprié (recuits précédés de trempes). Ces méthodes mises au point par A. P. Rollet et ses élèves [(6), (7)] permettent d'éliminer les phénomènes métastables. Les thermogrammes obtenus peuvent alors être utilisés pour déterminer graphiquement la composition des trois phases participant à un invariant isobare (construction triangulaire de Tammann).

Le diméthylsulfoxyde utilisé est un produit « Merck » contenant moins de 0,01 % d'eau; maintenu à l'abri de l'humidité, il fond à 18,45°C en accord avec la valeur indiquée sur les tables de constantes (8). Les solutions aqueuses de faible et de forte concentration cristallisent aisément, tandis que les moyennes ont tendance à donner des verres tenaces.

Le diagramme de phase obtenu est représenté sur la figure. La composition pondérale est portée en abscisses et la température en degrés Celsius en ordonnées. Il comporte comme celui de nos prédécesseurs trois invariants à −63, −70 et −74 mais l'interprétation que nous en donnons est totalement différente. En effet, si nous retrouvons bien le trihydrate, les composés à 2,5 et 0,5 molécules d'eau n'existent pas. L'invariant situé à −70° est une eutexie stable tandis que le palier à −74°C est une eutexie métastable, nous le démontrerons en examinant successivement les deux invariants stables dont les diagrammes des effets thermiques sont situés au bas de la figure.



La cristallisation des mélanges contenant plus de 40 % de DMSO est difficile. On peut la suivre en enregistrant les phénomènes au cours des traitements thermiques : la trempe dans l'azote liquide provoque leur vitrification, l'échauffement qui suit entraîne la cristallisation partielle d'un hydrate. Elle est en effet incomplète car on enregistre ensuite un palier à −74°C dont le caractère métastable est prouvé par le fait qu'une nouvelle trempe, suivie d'un bref recuit à −80°C, le fait disparaître. Le phénomène métastable étant supprimé, les invariants stables peuvent être exploités calorimétriquement.

Les invariants. — *La péritexie à* — 63°C. — Les thermogrammes des mélanges contenant moins de 69 % de DMSO révèlent tous un palier d'invariance à la température de −63°C. Ils se partagent en deux groupes. Pour ceux dont la teneur est inférieure à 59 %, le seul palier d'invariance se situe à −63°C, sa longueur croit avec la concentration, pour les autres, on note un arrêt à −70°C suivi du palier −63 dont l'importance diminue.

Le graphique triangulaire construit sur la longueur des paliers, visible en bas et à gauche de la figure, donne la composition des deux phases qui apparaissent et de celle qui disparaît à l'échauffement d'où l'écriture de la réaction invariante qui est une péritexie :

$$\text{à } -63°\text{C} : \quad \text{Hydrate } (59,1\ \%) \overset{\text{échauf.}}{\rightleftarrows} \text{Glace + Liq. T } (67,6\ \%).$$

L'eutexie stable à $-70°$C. — Ici encore les courbes peuvent être séparées en deux lots : celles dont la composition est comprise entre 59 et 72 % pour lesquelles l'arrêt eutectique croit et celles des échantillons titrant de 72 à 100 % de diméthylsulfoxyde où l'on note la décroissance progressive de l'accident. En portant les longueurs de paliers en fonction de la composition, on obtient le triangle de Tammann reproduit en bas et à droite de la figure.

On en déduit la réaction eutectique :

$$\text{à } -70°\text{C} : \quad \text{Hydrate } (59,1\ \%) + \text{DMSO}_{(s)} \overset{\text{échauf.}}{\rightleftarrows} \text{Liq. } E_1\ (72,5\ \%)$$

et la formule de l'hydrate : DMSO.3 H_2O.

L'invariant situé à $-70°$C est donc unique. Nos prédécesseurs avaient voulu en faire deux peritexies distinctes traduisant la décomposition d'hydrates à 2,5 et 0,5 molécules d'eau, mais le graphique de Tammann est contraire à cette hypothèse et montre qu'il s'agit d'une eutexie stable.

L'eutexie métastable à $-74°$C. — Le palier -74 se manifeste dans un intervalle limité de composition (65 à 97 %); ayant prouvé son caractère métastable par les traitements thermiques exposés ci-dessus, nous pensons qu'il s'agit d'une eutexie glace métastable présente lorsque le trihydrate ne cristallise pas. Contrairement à ce que nous avons souvent observé [(9) à (12)] le phénomène n'est pas repérable pour les faibles concentrations.

En prolongeant les branches de liquidus de la glace et du DMSO, on peut fixer approximativement la composition du liquide E_2 et écrire l'équilibre invariant à l'échauffement.

$$\text{à } -74°\text{C} : \quad \text{Glace + DMSO}_{(s)} \overset{\text{échauf.}}{\rightleftarrows} \text{Liq. } E_2\ (72\ \%).$$

Le liquidus. — Il est formé de trois tronçons renseignés par les températures de fin de fusion relevées sur les thermogrammes.

La branche de glace OT s'abaisse de 0 à $-63°$C, et se prolonge à l'état métastable en TE_2.

Celle du trihydrate TE_1 plonge de -63 à $-70°$C; c'est le lieu des solutions saturées en équilibre avec le trihydrate solide.

Celle du diméthylsulfoxyde DE_1. Entre 18,5 et $-74°$C, le DMSO solide précipite le long de DE_1 et de son prolongement métastable E_1E_2.

Tableau

Nature de l'invariant	T (°C)	Composition DMSO (%)	Réaction au refroidissement
Péritexie T	$-63,0$	T = 67,6	Liq. T + Glace → DMSO.3 aq
Eutexie stable E_1	$-70,0$	E_1 = 72,5	Liq. E_1 → DMSO.3 aq + $\text{DMSO}_{(s)}$
Eutexie métastable E_2	-74	E_2 = 72	Liq. E_2 → Glace + $\text{DMSO}_{(s)}$

L'établissement de ce diagramme ne nous a pas permis de trouver un nouveau clathrate mais nous a amenés à modifier les données existantes puisque sur les trois hydrates décrits nous n'en retrouvons qu'un : le trihydrate. Le tableau qui rassemble les coordonnées des phases en équilibre invariant, le caractérise.

(*) Séance du 3 novembre 1975.

(1) L. Carbonnel et J.-C. Rosso, *J. Sol. State. Chem.*, 8, 1973, p. 304.
(2) L. Carbonnel et J.-C. Rosso, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).
(3) J.-C. Rosso, C. Canals et L. Carbonnel, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 699.
(4) Ruth. N. Havemeyer, *J. Pharm. Soc.*, 55, (8), 1966, p. 851.
(5) D. H. Rasmussen et A. P. MacKenzie, *Nature*, 220, (28), 1968, p. 1315.
(6) A. P. Rollet et C. Vuillard, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 383.
(7) A. P. Rollet et R. Bouaziz, *L'analyse thermique*, Gauthier-Villars, Paris, 1, 1972.
(8) *Handbook of Chemistry and Physics*, 54e ed., 1973-1974. CRC. Press.
(9) J.-C. Rosso et L. Carbonnel, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 136.
(10) J.-C. Rosso et L. Carbonnel, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1389.
(11) J.-C. Rosso, J. Kaloustian et L. Carbonnel, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 455.
(12) J.-C. Rosso, J. Kaloustian et L. Carbonnel, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 1058.

Laboratoire de Chimie physique minérale et macromoléculaire,
U.E.R. Scientifique de Luminy,
70, *route Léon-Lachamp,*
13288 *Marseille Cedex* 2.

CATALYSE. — *Propriétés catalytiques d'une zéolithe de type offrétite.* Note (*) de M. **Claude Mirodatos**, Mme **Réjane Beaumont** et Mlle **Denise Barthomeuf**, présentée par M. Paul Laffitte.

Les changements de sélectivité observés, en particulier pour le propène, dans le craquage de l'iso-octane sur une offrétite sont reliés à l'accessibilité des centres catalytiquement actifs. Deux types de sélectivité sont obtenus selon que seuls les sites des grands canaux participent à la catalyse ou que l'échange des cations a libéré l'accès des sites des cages gmélinites.

L'offrétite est une zéolithe comportant un système de canaux parallèles d'ouverture environ 6,9 Å. Les cages gmélinites accessibles par des anneaux à 8 côtés, d'ouverture environ 5 Å, constituent un second réseau de canaux [(1), (2), (3)]. Ces zéolithes sont synthétisées en présence de cations tétraméthylammonium (TMA). Un échantillon de cette zéolithe nous a été fourni par le Professeur Barrer (4). Sa composition chimique par maille est : $K_{2,8}$ $(TMA)_{0,6}$ $(AlO_2)_{3,4}$ $(SiO_2)_{14,6}$, x H_2O (la teneur en cation TMA est calculée par différence entre le nombre total de charges à neutraliser, 3,4, et le nombre d'ions potassium). Les cations TMA peuvent être décomposés par chauffage. Les ions potassium sont échangeables par des ions ammonium et après traitement thermique la forme protonique de la zéolithe est obtenue. Une série de quatre catalyseurs a ainsi été préparée. Les teneurs en ions potassium sont 2,8, 1,0, 0,6 et 0,4 K^+ par maille. Le premier solide est obtenu par seule décomposition de l'ion TMA à 783 K. Les cations potassium doivent alors être localisés d'une part dans une cavité inaccessible, la cage cancrinite (1 K^+ par maille) et d'autre part dans les ouvertures des cages gmelinite (4). Les deux catalyseurs suivants (1 et 0,6 K^+ par maille) ne doivent plus contenir de cation dans la cage gmélinite mais seulement dans la cage cancrinite [(2), (3), (4)]. Le solide avec 0,4 K^+ par maille présente une structure cristalline médiocre ce qui vérifie la difficulté d'échange des derniers cations des cages cancrinite (4). La présence de cations dans les cages gmélinite gène l'accès de ces cavités aux molécules. Le remplacement des ions potassium par des protons permet aux molécules de taille inférieure à 5 Å environ de pénétrer dans les cages (1). Les canaux de 6,9 Å d'ouverture sont accessibles aux plus grosses molécules dès lors que les ions TMA, localisés dans ces canaux ont été décomposés [(1), (2)].

Les différences d'accessibilité des molécules selon la position des cations nous ont amenés à étudier les modifications des propriétés catalytiques avec la teneur en ions. Les formes protoniques de l'offrétite ayant une acidité forte de Brönsted, de force même supérieure à celle des faujasites [(2), (5)], nous avons choisi comme réaction test la réaction de craquage de l'iso-octane. Pour des raisons d'encombrement stérique, l'hydrocarbure pourra pénétrer dans les canaux de l'offrétite mais pas dans la cage gmélinite. La réaction est effectuée dans un microréacteur catalytique à 738 K. L'iso-octane est introduit sous une pression de 100 Torr dans le gaz vecteur hydrogène. Les produits de réaction sont analysés à la sortie du réacteur par chromatographie en phase vapeur. Des études antérieures ont permis de montrer que l'isobutène est le produit primaire de la réaction à partir duquel l'isobutane, le propène et les *cis* et *trans* butènes-2 sont formés.

Le catalyseur le plus échangé présente une activité catalytique anormalement faible, probablement du fait de sa cristallinité médiocre. Les trois autres solides montrent une augmentation de l'activité lorsque diminue la teneur en cations. Cette évolution est semblable à celle obtenue avec d'autres zéolithes lorsque le nombre de sites actifs augmente ([6]).

TABLEAU

Catalyseurs	Pourcentage de formation des produits de réaction				
(K^+ par maille)	Propène	Isobutane	Isobutène	*trans* butène-2	*cis* butène-2
2,8	10	21	69	0	0
1,0	42	4	41	7	6
0,6	47	3	38	7	5
0,4	45	4	40	7	4

Le tableau ci-joint reporte les valeurs de sélectivité observées avec les quatre catalyseurs On note un changement important quand le taux d'échange des cations croît. De plus la comparaison avec les valeurs de sélectivité obtenues avec des faujasites contenant des ions alcalins et diversement échangées ([6]) permet de faire quelques remarques. A un taux de décationisation comparable de 70 % (offrétite avec 2,8 K^+ par maille) les deux types de zéolithes, offrétite et faujasite, présentent une production élevée d'isobutène, pas de *cis* et *trans* butènes-2, assez peu de propène (environ 10 %), une production modérée d'isobutane. Pour les plus faibles teneurs en cations, comparables à celles des trois autres offrétites, la sélectivité des faujasites s'écarte nettement de celles du tableau ci-joint. En particulier les productions de propène avec les faujasites restent voisines de 7 à 10 % et celles d'isobutane augmentent progressivement jusqu'à 40 %. Les productions d'isobutène sont comparables pour toutes les zéolithes. La caractéristique essentielle du craquage en présence des offrétites les plus échangées est donc la faible production d'isobutane et la formation très importante de propène.

L'ensemble des résultats peut alors s'interpréter de la façon suivante. Dans le cas de l'offrétite avec 2,8 K^+ par maille, seuls sont accessibles au réactif les sites actifs situés dans les grands canaux. L'iso-octane subit sur ces sites un craquage comparable à celui qui se produit dans le réseau très ouvert des faujasites. Dans les trois autres catalyseurs, l'accessibilité progressive des cages gmélinite aux petites molécules permet la transformation des produits issus du craquage de l'iso-octane dans les larges canaux. On observe alors une formation importante de propène et une faible production d'isobutane comme cela a été constaté avec des zéolithes qui présentent dans leur structure des cages limitées par des anneaux à huit côtés ([3])

En conclusion, l'offrétite étudiée montre que deux types de sélectivité peuvent être obtenus selon que sont seuls accessibles les sites des canaux ou que en plus les sites des cages gmélinite peuvent être atteints par les petites molécules.

Ce travail a été réalisé avec l'aide de la D.G.R.S.T. dans le cadre de l'aide n° 73-7-1105.

(*) Séance du 17 novembre 1975.

([1]) R. AIELLO, R. M. BARRER, J. A. DAVIES et I. S. KERR, *Trans. Farad. Soc.*, 66, 1970, p. 1610.
([2]) T. E. WHYTE, E. L. WU, G. T. KERR et P. B. VENUTO, *J. Catal.*, 20, 1971, p. 88.
([3]) N. Y. CHEN, *Catalysis*, Hightower, 2, 1973, p. 1343.
([4]) R. M. BARRER et D. A. HARDING, *Sep. Sc.*, 9, 1974, p. 195.
([5]) E. L. WU, T. E. WHYTE et P. B. VENUTO, *J. Catal.*, 21, 1971, p. 384.
([6]) D. BARTHOMEUF et R. BEAUMONT, *J. Catal.*, 30, 1973, p. 288.

Institut de Recherches sur la Catalyse,
C. N. R. S.,
39, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69626 *Villeurbanne.*

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Un nouveau montage simple de contrôle chimique « polyéchantillons » par cryospectroscopie infrarouge; application aux carboranes.*

Note (*) de M. **Alain Bullier**, Mme **Georgette Capderroque**, M. **René Freymann** et Mme **Marguerite Selim**, présentée par M. René Lucas.

Montage cryospectroscopique simple (système à revolver) permettant l'étude successive des spectres infrarouges de six échantillons solides différents, la température étant maintenue à 80 K (ou 300 K). Application à divers carboranes.

I. BUT. — Les applications de la spectroscopie infrarouge au contrôle chimique se sont largement développées depuis un demi siècle; et cependant, aujourd'hui encore, ce contrôle s'effectue le plus souvent à la température ambiante.

Or les recherches que nous avons effectuées ont, depuis longtemps [(1) à (4)] souligné la nécessité d'appliquer les techniques cryospectroscopiques de 300 à 80 K (exceptionnellement à 4 K; mais, dans la plupart des cas, l'azote liquide suffit).

Cependant, peu de chimistes ont utilisé jusqu'ici la cryospectroscopie; ceci s'explique surtout par une *difficulté pratique* : chaque mise à froid puis réchauffement de l'appareil exigeait, pour chaque échantillon, un temps trop élevé.

II. DESCRIPTION DU MONTAGE. — Pour pallier cet inconvénient l'appareil suivant (*fig.*) a été conçu et réalisé par l'un de nous (Alain Bullier) : Sans aucune modification du cryostat classique proprement dit, l'appareil se monte à la place du porte échantillon dans son logement habituel 3. Seule est nécessaire la fixation de la bague de téflon 5 sur le réservoir d'azote N afin de placer et tendre les ressorts R_1 et R_2.

1° *La roue dentée* 1 (2 n dents, $n = 6$ dans le cas de la figure) est taillée dans du cuivre rouge; elle est portée par un axe cylindrique épais, de même nature, coulissant dans une cavité cylindrique percée en A dans le bloc de refroidissement 2. Par conduction thermique cet axe refroidit les pastilles disposées dans les six fenêtres percées dans la roue dentée 1; les échantillons sont bridés par n petites couronnes fendues formant ressort.

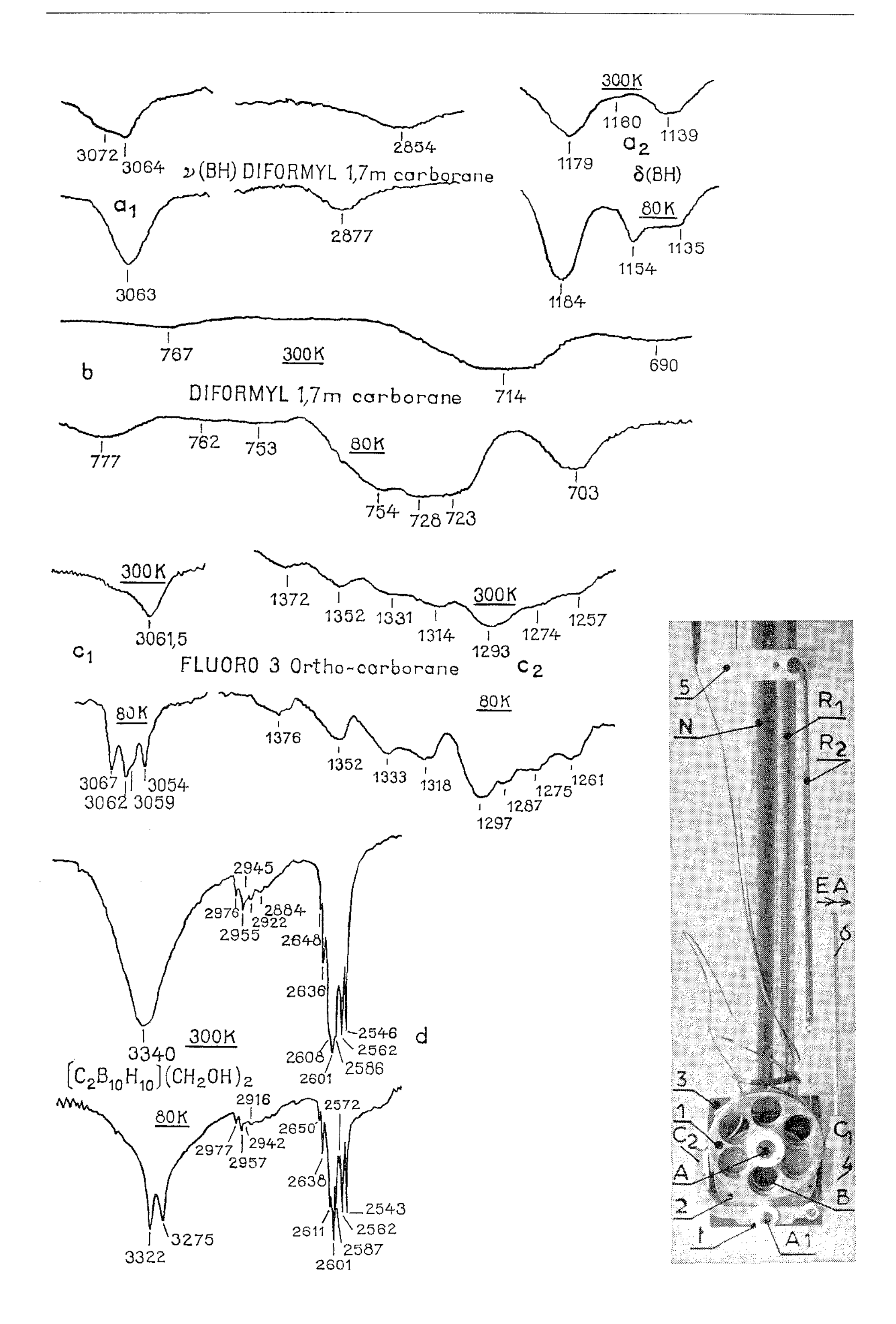
2° *Le balancier* 4 (en laiton) peut effectuer une rotation limitée autour de l'axe A; ce mouvement est créé par la tige magnétique 6 (solidaire de 4) pendant la durée d'attraction d'un électroaimant EA extérieur au cryostat.

Le balancier 4 est à double effet : les deux cames C_1 et C_2 libèrent successivement deux dents diamétralement opposées : après deux excitations de l'électro-aimant EA l'échantillon est en B (sur le trajet du faisceau infrarouge).

Le balancier 4 pivote autour de l'axe A_1 protégé par une mince gaine de « téflon » t permettant son isolement thermique. La came C_1 définit le positionnement exact d'une pastille; C_2 agissant sur la roue dentée 1 prépare les positionnements à venir de la came C_1.

3° *Ressorts et électro-aimant.* Le ressort R_2 permet, par sa tension, de maintenir la came C_1 appliquée sur une dent, C_2 étant, elle, dégagée. L'attraction de l'électro-aimant produit une force supérieure à la tension du ressort R_2; le relâchement de R_2 dégage C_1 et engage C_2 (mouvement qui se produit deux fois, à chaque passage d'une pastille).

Le ressort R_1 entraîne la roue dentée, assurant ainsi le défilement successif des pastilles (à 80 K) sur l'axe B du faisceau infrarouge.


300K
3072
3064
2854
1160
1139
1179
a_2
ν(BH) DIFORMYL 1,7m carborane
δ(BH)
a_1
2877
80K
1135
1154
3063
1184
767
300K
690
b
714
DIFORMYL 1,7m carborane
777
762
753
80K
703
754
728
723
300K
3061,5
c_1
1372
1352
1331
1314
300K
1293
1274
1257
FLUORO 3 Ortho-carborane
c_2
80K
3067
3062
3059
3054
1376
80K
1352
1333
1318
1297
1287
1275
1261
2945
2976
2955
2922
2884
2648
2636
3340
300K
2608
2601
2586
2562
2546
d
$[C_2B_{10}H_{10}](CH_2OH)_2$
80K
2916
2977
2957
2942
2650
2572
2638
2543
2611
2562
2601
2587
3322
3275
5
N
R_1
R_2
EA
6
3
1
C_2
A
2
I
A1
B
4
C_1

4° *Le bloc de refroidissement* 2 en cuivre rouge, placé dans 3, est percé en son centre, en B; ce trou correspond à l'axe du faisceau infrarouge. D'autre part, un trou excentré, en A, constitue le logement de l'axe de la roue dentée 1.

III. APPLICATION A DIVERS CARBORANES (1). — Dans le cadre de recherches en cours [(3), (4)] nous avons appliqué cette technique « polyéchantillons » (entre 300 et 80 K) à l'étude de carboranes :

1° Métacarbonane. 2° Orthocarborane. 3° Phényl-3 orthocarborane. 4° Diformyl-1.7 métacarborane (*fig.* a_1 et a_2, 3 100 – 2 800 et 1 200 – 1 100 cm^{-1}; *fig. b*, 800 – 650 cm^{-1}). 5° Fluoro-3 ortho carborane (*fig.* c_1 et c_2) 3 100 – 3 000 et 1 400 – 1 250 cm^{-1}). 6° Bis-hydroxyméthyl-1.2 orthocarborane (*fig. d*). Nous donnons uniquement ici les spectres *a*, *b*, *c*, *d* qui précisent et complètent nos publications antérieures sur ce sujet [(3), (4)], à savoir :

A. Structure fine de ν (BH) pour le métacarborane [lors du passage à la transition de phase vers 173 K (4)].

B. Pour le diformyl-1.7 métacarborane les figures a_1 et a_2 précisent *l'effet de la température sur les deux types de vibrateur* ν (CH) de CHO : 3 063 (CH perturbé, avec liaison hydrogène) et 2 877 (perturbation intramoléculaire par les orbitales libres de l'oxygène) (2); ces effets sont confirmés ici pour les vibrations de *déformation* δ (BH), (vers 1 155 – 1 141) et pour les vibrations voisines de 730 à 700 cm^{-1} (*fig. b*).

C. Les structures fines de ν (C – F) et ν (C – H) du fluoro-3-o-carborane sont données dans les figures c_1 et c_2 respectivement.

D. Enfin la figure *d* montre l'effet de la température sur la liaison hydrogène (O – H. . .0) à 300 et 80 K pour le bishydroxyméthyl-1.2 orthocarborane.

Bien entendu la technique proposée s'applique à des solides organiques ou minéraux autres que les carboranes; on peut l'étendre aux liquides cristallisés par congélation.

(*) Séance du 13 octobre 1975.

(1) Recherches effectuées avec l'aide matérielle de la D.R.M.E.; composés préparés par MM. BARTET et MATHEY (I.R.C.H.A., Vert-Le-Petit) et MM. RABILLOUD et SILLION (I.F.P., Grenoble).

(2) *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 819; 205, 1937, p. 859; 208, 1939, p. 1005; 219, 1944, p. 515 et 1620; 263, série B, 1966, p. 649; 272, série B, 1971, p. 252; 274, série B, 1972, p. 400.

(3) *Comptes rendus*, 279, série B, 1974, p. 283.

(4) *Comptes rendus*, 281, série B, 1975, p. 33.

Physique expérimentale moléculaire,
Université Pierre-et-Marie-Curie,
Tour 22,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris Cedex* 05.

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. – *Résonance magnétique protonique de la glycine et de l'alanine en solution dans* D_2O. *Influence d'un sel dia ou paramagnétique.* Note (*) de M. **Guy Danjon**, présentée par M. René Lucas.

Effet de divers paramètres (pH, T, concentration) sur le déplacement chimique δ et la largeur $\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$ des raies de résonance magnétique protonique de la glycine, du glycinate d'éthyle et de l'alanine en solution dans D_2O (ou H_2O). Effet de sels dia ou paramagnétiques sur $\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$.

Nous étendons ici nos résultats antérieurs (1) concernant glycine et glycinate d'éthyle dans H_2O.

I. δ ET $\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$ DES PROTONS DE CH_2 DE LA GLYCINE ET DU GLYCINATE D'ÉTHYLE EN SOLUTION DANS D_2O. — (A) *Déplacement chimique* δ (*fig.* 1 A, 1 C). — Les courbes δ (*p* D) sont décalées de quelques hertz seulement par rapport à celles obtenues en solution dans H_2O.

Les valeurs de pK déduites de ces courbes sont, pour la glycine :

t (°C)	5	20	35	50
pK_1 RMN.........	–	± 2,8	–	–
pK_2 RMN.........	11	10,5	10,0	9,6

(B) *Relaxation* ($T_2 \sim 1/\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$) (*fig.* 1 B, 1 D). – Les variations de $\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$ du proton de CH_2 sont plus faibles pour D_2O que pour H_2O; ceci est dû aux valeurs différentes des rapports gyromagnétiques et des spins de D et de H.

Pour le glycinate d'éthyle, seule la courbe correspondant à la concentration 0,1 M/l (dont les variations sont importantes) est présentée (*fig.* 1 D).

Pour les solutions dans D_2O, ces courbes (bien qu'elles présentent un maximum supplémentaire faible vers pD 12), sont donc comparables à leurs homologues dans H_2O.

Signalons que l'élévation de la température efface progressivement l'effet de la concentration et qu'à 50°C aucun effet n'est plus visible.

II. δ ET $\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$ DE CH POUR L'α ALANINE DANS H_2O ET D_2O. — L'étude du proton en α n'est relativement aisée (dans H_2O) que pour la glycine : pour tous les autres aminoacides il y a couplage de ce proton en α avec les protons de la chaîne latérale. En outre, ce couplage est superposé à celui des protons du NH_3^+ : toute mesure précise de largeur de raie est impossible.

N'ayant pu supprimer par double irradiation le couplage de CH_3 nous donnons seulement : 1° les courbes δ (CH) et $\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$ (CH) de l'α-alanine en solution dans D_2O à 0,1 M/l (*fig.* 1 E et 1 F); 2° les courbes $\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$ (H_2O) d'une solution 0,5 M/l dans H_2O (*fig.* 1 G).

Ces courbes donnent les mêmes variations en fonction de pD ou de pH que la glycine.

Les résultats comparables que nous avons obtenus pour la glycine et l'α-alanine confirment nos résultats antérieurs (1) et conduisent à penser que les solutions aqueuses de tous les aminoacides présentent ce même comportement.

III. Influence d'un sel a cation diamagnétique ou d'un sel a cation paramagnétique. — Nous donnons deux exemples d'effet de sels sur $\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$ (CH_2) ou (H_2O) pour les solutions de glycine à 1 M/l à 20°C.

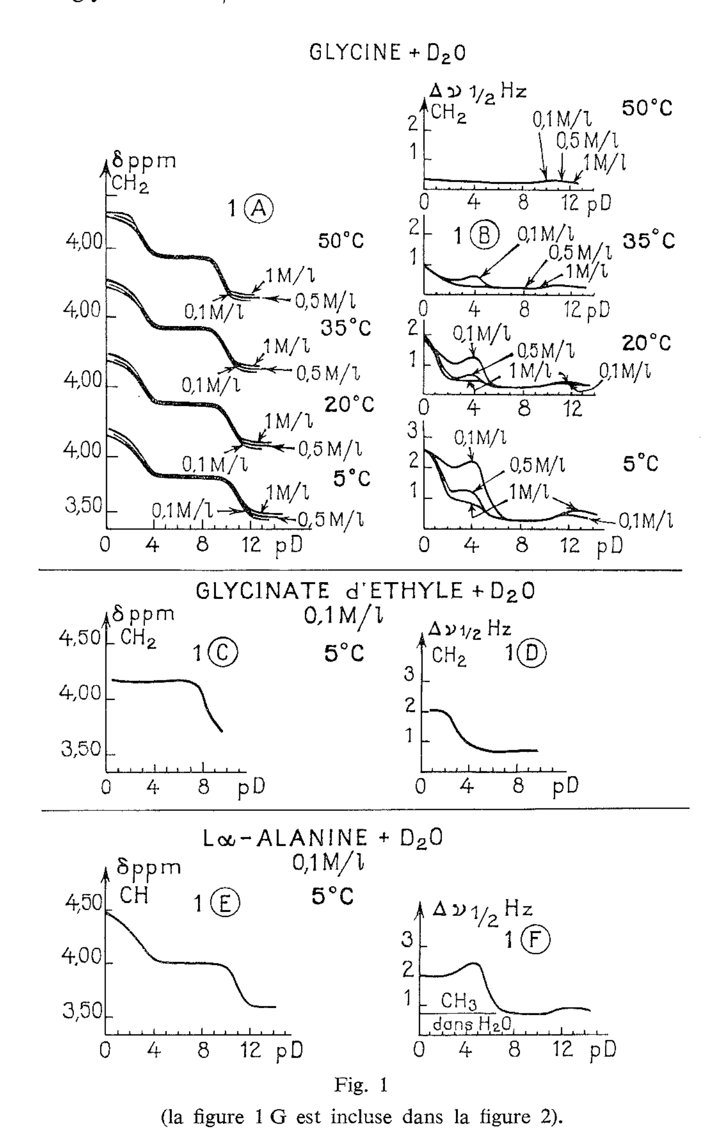


Fig. 1

(la figure 1 G est incluse dans la figure 2).

(A) $MgCl_2$ 0,5 M/l (*fig*. 2 A *et* 2 B). — La courbe $\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$ (pH) pour CH_2 (à 20°C) est légèrement affectée par la présence de $MgCl_2$ (*fig*. 2 B). Pour la raie du proton de H_2O, outre une variation d'amplitude, la courbe $\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$ (pH) subit une translation vers les pH faibles.

(B) $CuCl_2$ 10^{-4} M/l. — Pour les pH alcalins, nous observons un effet très important de traces d'ions Cu^{++} sur $\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$ (pH) (CH_2) (*fig*. 2 D et D *bis*) ceci est lié à la *complexation* entre glycine et ions Cu^{++} [2]. Par contre, en milieu acide, $\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$ est légèrement augmenté. Cette augmentation dépend de la concentration (courbes 10^{-4} et 10^{-3} M/l $CuCl_2$).

Entre pH 0 et 4 ou entre pH 8 et 13 la courbe $\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$ (pH) de la raie H_2O est modifiée par rapport à celle de la solution sans $CuCl_2$ (*fig.* 2 C).

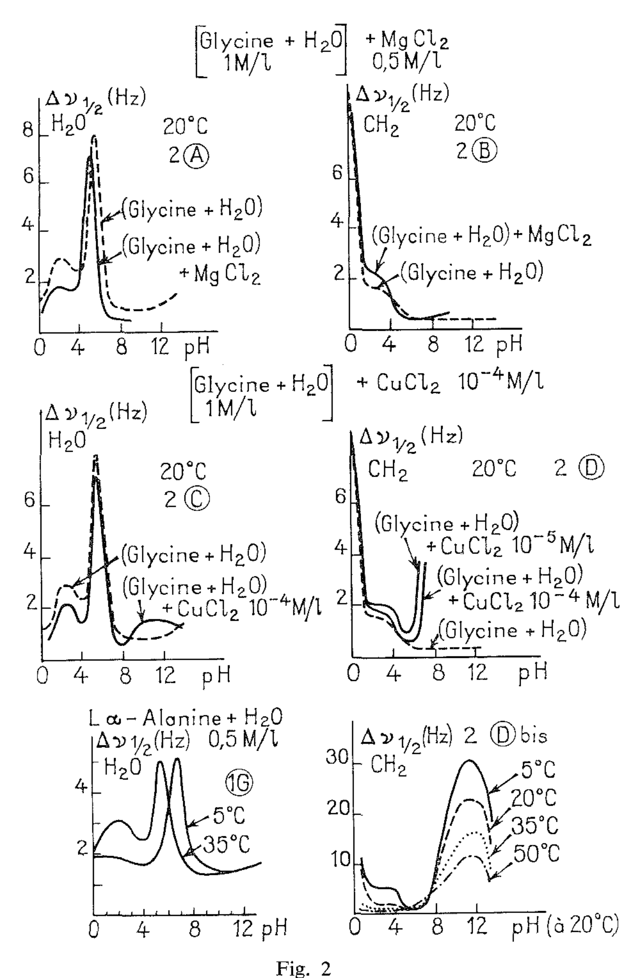


Fig. 2

[(2 D) lire 10^{-3} au lieu de 10^{-5}; (2 D bis) lire $CuCl_2$ 10^{-4} M/l].

En conclusion, leur influence spectrale ayant été montrée dans le cas de la glycine et de l'alanine, *toute étude par RMN de solution aqueuse contenant des aminoacides doit tenir compte des facteurs : pH, température, concentration, présence de sels.*

(*) Séance du 13 octobre 1975.

(1) G. Danjon, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 37.

(2) R. G. Pearson et M. M. Anderson, *Angew. Chem. Int.*, Ed., 4, 1965, p. 281.

Charbonnages de France (Creil)
et Physique expérimentale moléculaire,
Paris VI, Tour 22,
4, *place Jussieu,*
Paris 75005.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence de la teneur en oxygène sur le vieillissement après déformation plastique dans le niobium polycristallin.* Note (*) de MM. **Alain Larere, Georges Cizeron** et **Paul Lacombe**, présentée par M. Georges Chaudron.

Un vieillissement effectué à température inférieure à 200°C provoque dans le niobium polycristallin, prédéformé de 6 % à 20°C, un durcissement directement fonction de la teneur en oxygène. Le taux d'ancrage des dislocations passe par un maximum pour une teneur critique en O_2 au-delà de laquelle se forment des atmosphères extérieures conduisant à une interaction moins efficace.

Le niobium polycristallin est susceptible de présenter un phénomène de vieillissement après déformation par traction (strain-ageing); l'influence exercée à cet égard par les éléments interstitiels contenus dans le matériau a déjà fait l'objet d'études [(1), (2), (3)] qui ont conduit à conclure au rôle déterminant de l'oxygène, du moins tant que la température du vieillissement reste inférieure à 200°C. En fait, les matériaux utilisés étaient de pureté assez différente et aucun travail basé sur l'effet spécifique d'une teneur variable en O_2 — les autres éléments étaient maintenus constants — n'a été effectué à notre connaissance. Nous nous sommes donc proposés d'analyser systématiquement l'influence de cet interstitiel en comparant des nuances de niobium de composition chimique différente, comme le montre le tableau suivant.

Matériau	O	N	H	C	Substitutionnels
A	370 ± 20	120	1	60	1 050
B	80 ± 10	20	2	50	900
C	55 ± 10	20	<1	45	150
D	25 ± 5	<20	<1	25	<150

Teneurs exprimées en parties par million.

Ces échantillons constituent le groupe I. En outre, dans le but d'étudier l'effet spécifique des atomes d'oxygène, deux de ces nuances ont été volontairement chargées en cet élément de façon contrôlée (4) (5), les teneurs finales ainsi obtenues étant les suivantes :

— niobium D « chargé » : 150, 350, 550, 950, 1 400 (groupe II);

— niobium A « chargé » : 550, 750, 950 (groupe III).

Les essais mécaniques ont été effectués en traction sur des micro-éprouvettes plates de 2 mm^2 de section préalablement traitées entre 930 et 1 050°C sous vide, de façon à limiter la taille moyenne des grains à une valeur comprise entre 30 et 50 μ. La vitesse de déformation apparente uniformément mise en œuvre était de $1{,}1.10^{-3}$ s^{-1}. Ces essais ont consisté à imposer une prédéformation de 6 % à 20°C, puis à effectuer un traitement de 5 h à 120°C (hors contrainte) sous un vide de 10^{-6} Torr et finalement à enregistrer la courbe de traction jusqu'à rupture (également à 20°C).

La figure 1 schématise l'allure des courbes expérimentales obtenues (coordonnées apparentes), elle permet de définir les divers paramètres suivants :

— accroissement de contrainte $\Delta\sigma$ dû au vieillissement, soit

$$\Delta\sigma = \sigma_{AV} - \sigma_{PV} = [\sigma_{A(AV)}(1+\varepsilon_{A_2})] - [\sigma_{A(PV)}(1+\varepsilon_{A_1})],$$

avec σ_{PV}, contrainte vraie préalablement appliquée pour obtenir $\varepsilon_A = 6\%$; σ_{AV}, limite élastique inférieure observée après vieillissement;

– accroissement relatif de contrainte : $\Delta\sigma/\sigma_{PV}$.

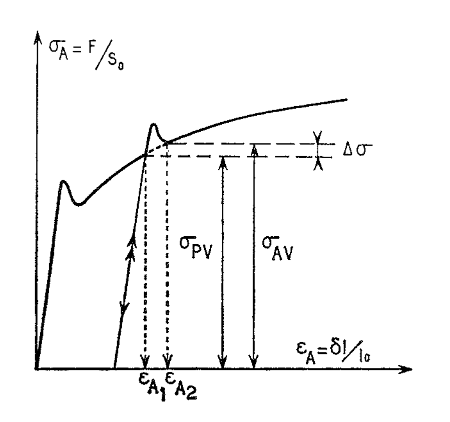


Fig. 1

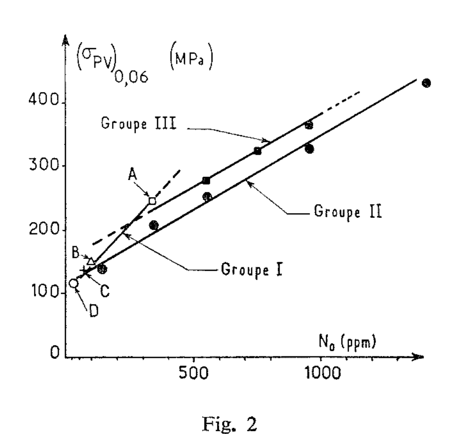


Fig. 2

Fig. 1. — Principe de l'essai et paramètres mesurés.

Fig. 2. — Influence de la teneur en oxygène sur la contrainte entraînant une déformation apparente égale à 6 %.

La figure 2 traduit l'évolution de la contrainte σ_{PV} en fonction de la teneur en oxygène N_0. Les échantillons du groupe I conduisent à des points alignés sensiblement sur une droite :

$$\sigma_{PV} = 0{,}037\,N_0 + 11.$$

Ceux des groupes II et III permettent de tracer deux droites sensiblement parallèles d'équations :

$$\sigma_{PV} = 0{,}023\,N_0 + 11 \quad \text{(groupe II)},$$

$$\sigma_{PV} = 0{,}022\,N_0 + 16 \quad \text{(groupe III)}.$$

On en déduit donc que la première droite (groupe I) traduit à la fois l'influence croissante des teneurs respectives en oxygène et en substitutionnels, par contre, les deux autres droites ne représentent que la seule influence de la variation de la teneur en O_2 en partant de deux matériaux contenant des quantités très différentes de substitutionnels : il n'est donc guère surprenant que ces deux droites soient sensiblement parallèles. Notons enfin que le paramètre considéré $(\sigma_{PV})_{\varepsilon=6\%}$ augmente de façon monotone et linéaire en fonction de la teneur en O_2, du moins pour $N_0 < 1\,400.10^{-6}$: ce fait suggère que la limite de solubilité de l'oxygène dans le niobium n'a pas été atteinte, résultat en accord avec d'autres observations expérimentales [(6), (7)].

La figure 3 montre que le paramètre $\Delta\sigma$ croît linéairement en fonction de $N_0^{1/2}$ tant que la teneur en oxygène reste inférieure à une certaine valeur (de l'ordre de 300.10^{-6} pour les échantillons du groupe II et d'environ 500.10^{-6} pour les échantillons du groupe III).

Szkopiak a établi (8) que le paramètre $N_0^{1/2}$ était proportionnel à la densité des dislocations créées lors de la prédéformation (pour $\varepsilon_A = 0{,}06$, la constante de proportionnalité est égale à $1{,}1.10^9$ cm^{-2}); par suite, le durcissement croissant observé lorsque la teneur en oxygène augmente, est directement lié à l'interaction entre ces dislocations et les atomes d'oxygène présents qui se traduit par la formation d'atmosphères de Cottrell restreintes au cœur des dislocations (région comprise dans un cylindre de rayon inférieur à 2 *b*). A partir d'une certaine teneur en oxygène, un phénomène de saturation intervient et l'interaction soluté-dislocations se manifeste alors par la formation d'« atmosphères extérieures » dont l'effet d'ancrage est nettement moins efficace que celui des atmosphères de Cottrell; ce fait justifierait le changement de pente observé sur les courbes de la figure 3.

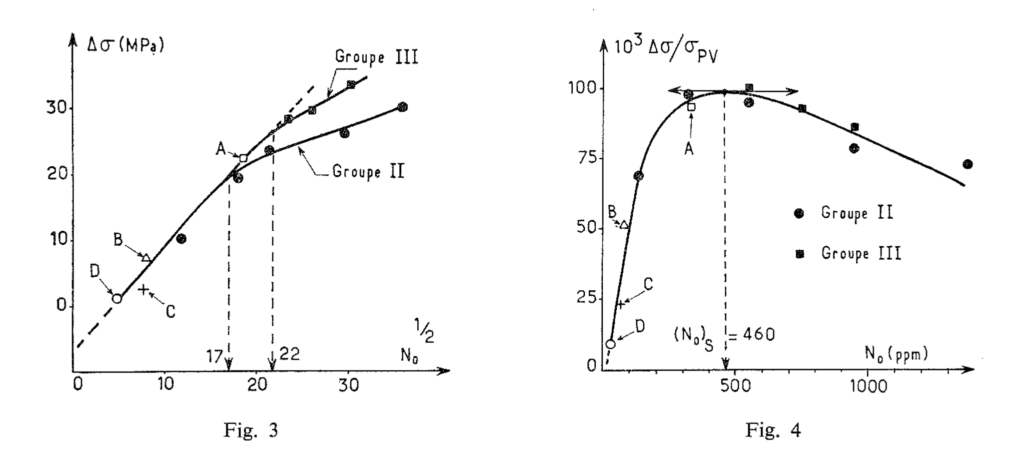


Fig. 3 Fig. 4

Fig. 3. — Durcissement résultant du vieillissement en fonction de la composition du matériau.

Fig. 4. — Accroissement relatif de contrainte après vieillissement en fonction de la quantité d'oxygène.

Un comportement similaire a déjà été signalé dans le cas d'échantillons fer-carbone par Wilson et Russell (9). Par ailleurs, aux teneurs les plus élevées en oxygène, il est normal que les valeurs de $\Delta\sigma$ observées pour les échantillons du groupe III soient supérieures à celles concernant les échantillons du groupe II. En effet, d'après la figure 2, à teneur donnée en oxygène $(\sigma_{PV})_{III} > (\sigma_{PV})_{II}$; or σ_{PV} est proportionnel à la racine carrée de la densité de dislocations créées lors de la prédéformation et le paramètre $\Delta\sigma$ (caractéristique de la densité de dislocations ancrées) doit donc être plus grand pour les échantillons du groupe III.

Enfin, nous avons représenté sur la figure 4 les variations du paramètre $\Delta\sigma/\sigma_{PV}$ en fonction de la teneur en oxygène; l'intérêt de ce paramètre est qu'il est indépendant de la densité des dislocations, car les mesures expérimentales montrent qu'il reste constant lorsque la déformation préalablement imposée est progressivement augmentée (10). Par contre, son évolution en fonction de la teneur en interstitiel permet d'évaluer le « taux d'ancrage » des dislocations. Le fait que tous les matériaux considérés conduisent à des points répartis sur une courbe unique, indique donc que le taux d'ancrage ne dépend que de la teneur en oxygène (du moins dans le cas de vieillissements effectués à 120°C), et que ce paramètre peut être considéré comme caractéristique du vieillissement statique après déformation. Le maximum observé sur la courbe de la figure 4 (qui correspond à une teneur en oxygène

de 450 à 470.10^{-6}) permet de distinguer deux types de comportements : pour les faibles valeurs de N_0, seules se forment des atmosphères de Cottrell, tandis qu'aux valeurs de N_0 supérieures à la concentration $(N_0)_s$ conduisant à la saturation, s'édifient des « atmosphères extérieures ».

(*) Séance du 29 septembre 1975.

(1) B. F. Dyson, R. B. Jones et M. G. Tegart, *J. Inst. Metals*, 87, 1958-1959, p. 340.
(2) A. L. Mincher et W. F. Sheely, *Trans. A.I.M.E.*, 22, 1961, p. 19.
(3) Z. C. Szkopiak et L. W. Derry, *J. Nucl. Mat.*, 13, 1964, p. 130.
(4) D. Simon et D. Mollimard, Communication personnelle.
(5) D. Mollimard, J. Bardolle, D. Simon, C. Perrin et G. Dalibard, *Rev. Phys. Appl.*, 5, 1970, p. 599.
(6) A. U. Seybolt, *Trans. A.I.M.E.*, 200, 1954, p. 774.
(7) R. P. Elliott, *Trans. A.S.M.*, 52, 1960, p. 990.
(8) Z. C. Szkopiak, *Acta Met.*, 16, 1968, p. 381.
(9) D. V. Wilson et B. Russell, *Acta Met.*, 8, 1960, p. 468.
(10) A. Larere, *Thèse de Doctorat* 3e *cycle*, Orsay, 1973.

A. L. et P. L. :
Laboratoire de Métallurgie physique,
associé au C.N.R.S. n° 117,
Université Paris-Sud, Centre d'Orsay,
Bât. 413,
91405 *Orsay;*

G. C. :
Laboratoire de Structure des Matériaux métalliques,
Université Paris-Sud, Centre d'Orsay,
Bat. 465,
91405 *Orsay.*

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Sur la croissance des boucles de Frank et des tétraèdres de défauts d'empilement.* Note (*) de MM. **Marc Condat** et **Michel Fayard**, présentée par M. Georges Chaudron.

Un mécanisme unique de croissance est proposé pour les boucles de Frank et pour les tétraèdres de défaut d'empilement légèrement tronqués au sommet.

INTRODUCTION. — Depuis l'observation après trempe et recuit de tétraèdres de défauts d'empilement dans les métaux C.F.C. par microscopie électronique diverses théories se sont affrontées pour expliquer leur origine et leur croissance. On a émis l'hypothèse

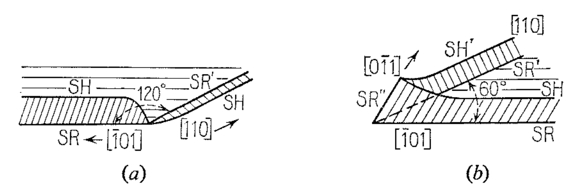


Fig. 1. — Boucle de Frank dissociée aux angles de 120° et de 60°.
SR et SR' sont des dislocations Stair-Rod et SH, SH' des dislocations de Shockley.

de la nucléation des tétraèdres à partir de tri et de tétralacunes [(1), (2)] ou à partir de boucles de Frank de petite taille fortement dissociées (3). Comme on observe une limite supérieure à la taille des tétraèdres, on a supposé qu'ils atteignaient cette taille par absorption de lacunes et formation de marches à la surface des défauts d'empilement (1), ou encore, qu'ils se formaient à leur taille maximale à partir de boucles de Frank triangulaires.

La faible fréquence de telles boucles de Frank triangulaires et leur petite taille relative plaide en faveur d'un mécanisme de croissance directe des tétraèdres distinct de celui des boucles de Frank. Nous allons montrer qu'il est cependant possible d'envisager un mécanisme unique dans les deux cas.

MÉCANISME PROPOSÉ. — Notre raisonnement est essentiellement basé sur les constatations suivantes : les angles de 120° des boucles de Frank polygonales sont beaucoup moins stables que ceux de 60° : en effet, ces derniers restent vifs au cours de l'élimination des boucles alors que les autres s'arrondissent nettement [(4), (5)]. Cela tient vraisemblablement au fait que la dislocation de Frank est recombinée au niveau de l'angle de 120° (*fig.* 1 *a*) alors qu'à l'angle de 60° une dissociation a lieu comme indiqué sur la figure 1 *b*. La distance SR.SH augmente d'ailleurs lorsqu'on approche de l'angle comme l'ont montré des observations récentes conférant probablement à l'angle de 60° sa stabilité (6).

Comme l'émission des lacunes dans le cas d'alliages à énergie de défaut d'empilement assez élevée a lieu aux angles de 120° [nous l'avons montré expérimentalement dans le cas de Cu_3Au (5)], il nous semble que cette partie recombinée de la boucle est un endroit privilégié pour l'échange de lacunes entre la boucle et la matrice. Ainsi, au cours de la croissance c'est en ce point, où les contraintes de compression sont plus élevées, que les lacunes sont le plus attirées. L'expérience montre en effet, que lorsque coexistent des types variés de boucles de Frank, les tailles les plus élevées sont atteintes par les boucles qui possèdent le plus grand nombre d'angles de 120°.

Lorsque l'énergie de défaut d'empilement est faible, les boucles de Frank sont très fortement dissociées suivant un schéma classique (*fig.* 2 *a*). Les dislocations de Shockley résultant de cette dissociation ont toutes les chances de se recombiner si la boucle prend une forme qui se rapproche de celle du tétraèdre (*fig.* 2 *b*).

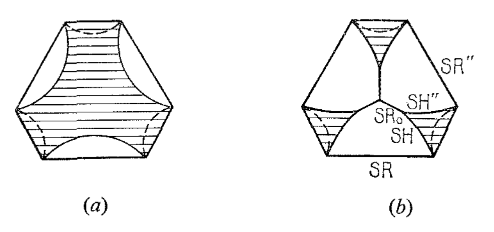


Fig. 2. — SR, SR″ et SR° sont des dislocations Stair-Rod. SH, SH″ sont des dislocations de Shockley.

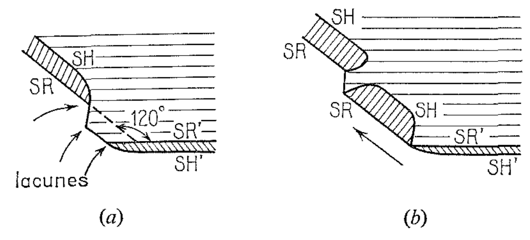


Fig. 3. — Formation et propagation d'un cran à partir d'un angle de 120° d'une boucle de Frank dissociée. [La flèche (*fig.* 3 *b*) indique le sens de propagation.]

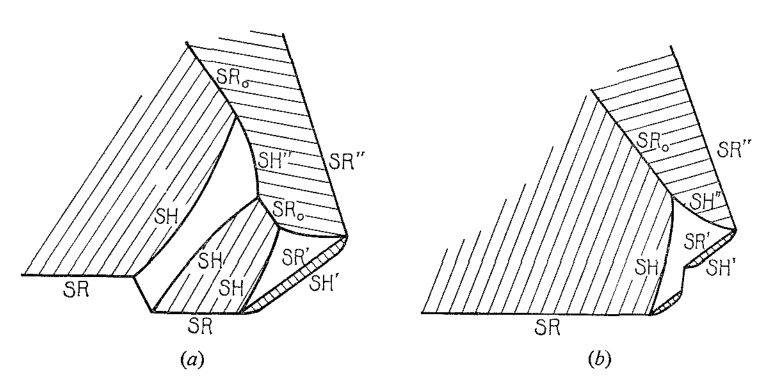


Fig. 4. — Propagation de crans dans le cas de la figure 2 *b*.

La fixation de lacunes à l'angle de 120° conduit à la formation d'un cran (*fig.* 3 *a*) qui se dissocie (*fig.* 3 *b*). Dans le cas de la figure 2 *b*, la formation du cran est la même, mais, assez rapidement, la dislocation de Shockley résultant de la dissociation se recombine avec SH″ (*fig.* 4 *a*) pour donner un cran dissocié formé d'un dipôle et de deux dislocations de Shockley glissiles, qui ira jusqu'à l'autre arête de la boucle en forme de tétraèdre tronqué, également par absorption de lacunes au niveau de la partie recombinée du cran. Suivant la direction de propagation du cran (*fig.* 4 *a* et 4 *b*) (direction qui est liée à l'énergie

de la configuration) le tétraèdre tronqué va croître en conservant sa forme, ou bien, il évoluera soit vers une boucle de Frank de forme plus hexagonale ou bien encore vers le tétraèdre complet.

Nous voyons ainsi qu'il est possible de faire croître par un mécanisme unique les boucles ainsi que des tétraèdres pour peu que ces derniers soient légèrement tronqués. Ce mécanisme se distingue de celui proposé par de Jong et Koehler en ce qu'il n'y a pas de dislocation Stair-rod le long du cran dissocié, pas plus que de défaut d'empilement entre les deux dislocations de Shockley glissiles. Ceci représente un grand avantage du point de vue de l'énergie nécessitée par le déplacement du cran. Dans le cas présent, ce dernier n'a pas de seuil d'énergie élevée à franchir à chaque absorption de lacune. Si ce seuil existe il ne peut être que du même ordre de grandeur que celui relatif aux boucles de Frank (seuil vraisemblablement peu élevé, compte tenu des grandes tailles qui peuvent atteindre ces dernières). Notre mécanisme cependant, suppose que les tétraèdres croissent sous forme légèrement tronquée. On peut se demander si la formation (toujours possible) d'angles de 60° ne va pas fortement freiner, voire arrêter la croissance de ces mêmes tétraèdres puisqu'alors il faut faire appel au mécanisme de de Jong et Koehler, énergétiquement bien moins favorable.

(*) Séance du 3 novembre 1975.

(1) M. de Jong et J. S. Koehler, *Phys. Rev.*, 129, 1963, p. 40.
(2) M. Doyama et J. S. Koehler, *Phys. Rev.*, 134, 1964, A 522.
(3) J. Silcox et P. B. Hirsch, *Phil. Mag.*, 4, 1959, p. 72.
(4) L. M. Clarebrough, P. Humble et M. H. Loretto, *Can. J. Phys.*, 45, 1967, p. 1135.
(5) M. Condat et M. Fayard, *Acta Met.*, 20, 1972, p. 115.
(6) E. Bollinger, M. Condat et M. Fayard, *Phys. Stat. Solid.*, (*a*), 24, 1974, p. K 95.

Laboratoire de Métallurgie structurale
des Alliages ordonnés,
École Nationale Supérieure de Chimie de Paris,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75231 *Paris Cedex* 05.

MÉTALLURGIE. — *Importance de la fragilisation par l'hydrogène dans la tenue en fatigue, en présence de lubrifiant, d'aciers inoxydables pour roulements à billes.* Note (*) de MM. **Léo Vincent**, **Hubert Schaff**, **Bernard Coquillet** et **Pierre Guiraldenq**, présentée par M. Paul Bastien.

Même en l'absence de tout problème de contact, la contamination par l'eau de mer d'une huile minérale modifie fortement le comportement d'aciers inoxydables martensitiques (AFNOR : Z 100 CD 17) au cours d'essais de fatigue en flexion rotative.

De la même façon que pour les essais effectués dans une enceinte d'hydrogène, les ruptures prématurées se produisent à l'emplacement des carbures primaires. Nous pensons que cet effet est dû à la diffusion accélérée de l'hydrogène dans les fibres extérieures écrouies devenant fragiles, l'hydrogène provenant de la décomposition des molécules d'huile.

Les carbures primaires de type M_7C_3, non dissous pendant les traitements d'austénitisation et caractéristiques des aciers riches en chrome (17 % en poids) et en carbone (1 % en poids) (norme AFNOR : Z 100 CD 17), sont responsables des ruptures, au cours

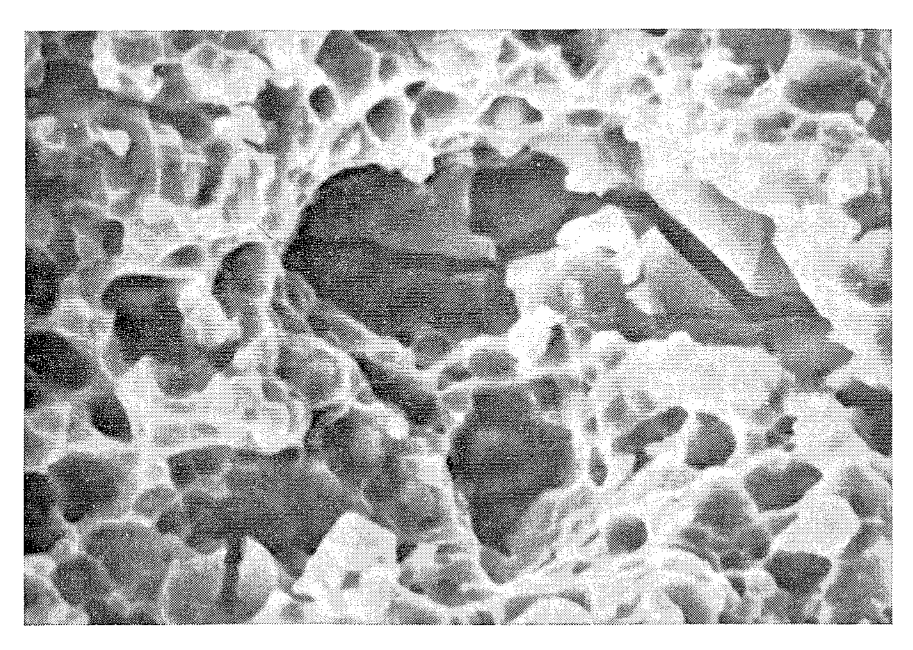


Fig. 1. — Carbure brisé après essai de fatigue dans une enceinte d'hydrogène. ×3 000 [×(6'/5) Reprod.].

d'essais en flexion rotative, des aciers inoxydables pour roulement ([1]). Dans cette Note, nous montrerons que la nocivité des carbures est fortement augmentée en présence de lubrifiant contaminé, en particulier, par de l'eau de mer synthétique à 35 g/l de NaCl.

En fatigue de roulement, il a été montré que la présence d'eau dans le lubrifiant favorise la formation des avaries de surface ([2]). Cette fragilisation est attribuée à la présence de

l'hydrogène [3] qui proviendrait de la décomposition du lubrifiant au cours de son oxydation, l'eau servant de milieu conducteur pour les réactions électrochimiques [4]. D'une façon générale, l'action de l'hydrogène est associée à la présence de surfaces fraîches fortement écrouies au cours des sollicitations de fatigue.

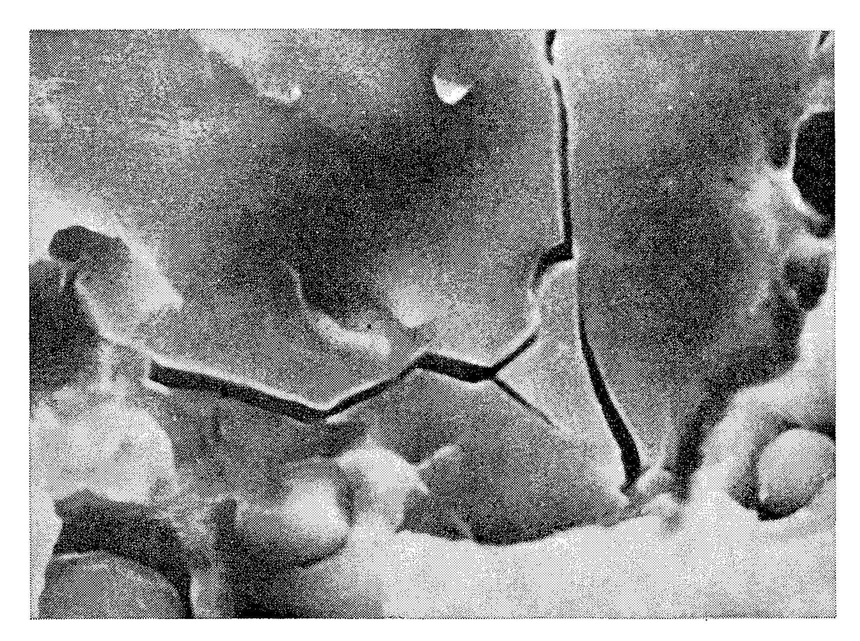


Fig. 2. — Carbure brisé après essai sous huile contaminée.
×10 000 [×(6/5) Reprod.].

Nous avons vérifié cette hypothèse dans le cas d'essais de fatigue, sans contact, en flexion rotative, dans les conditions expérimentales classiques de la fatigue-corrosion. Pour une contrainte de $6{,}1.10^8$ Pa, voisine de la limite d'endurance, les essais sont effectués dans l'air, dans l'huile minérale pure (BP CS 100), dans cette même huile contaminée et enfin dans une enceinte d'hydrogène (la limite d'endurance à 50 % est $\sigma_D = 6{,}0.10^8$ Pa).

TABLEAU

Matériau utilisé	Nombre de carbures brisés en dehors de la zone d'amorçage			
	à l'air	sous hydrogène	dans l'huile minérale	dans l'huile contaminée
Analyse : C % 1,06 — Cr % 16,64 — Mo % 0,45 — Ni % n. d. Si 0,32 — Mn 0,44 — S + P 0,027 *Traitements thermiques :* 1 010°, 30 mn, huile + 1 h à − 70°C + 1 h 200°C air Dureté HR_c = 58-59/austénite : 10 %	0	> 30	1 à 2	15

Les ruptures sont obtenues à des nombres de cycles supérieurs à 50.10^6 dans l'air alors que, dans l'hydrogène, ce nombre n'est plus que de 2 à 5.10^6 cycles. L'observation systématique des carbures dans la zone périphérique, dans le plan de rupture, même en dehors de la zone lisse où s'amorce la fatigue à l'intérieur du matériau, met en évidence une dislocation totale d'un grand nombre de carbures M_7C_3 (> 30) (*fig.* 1).

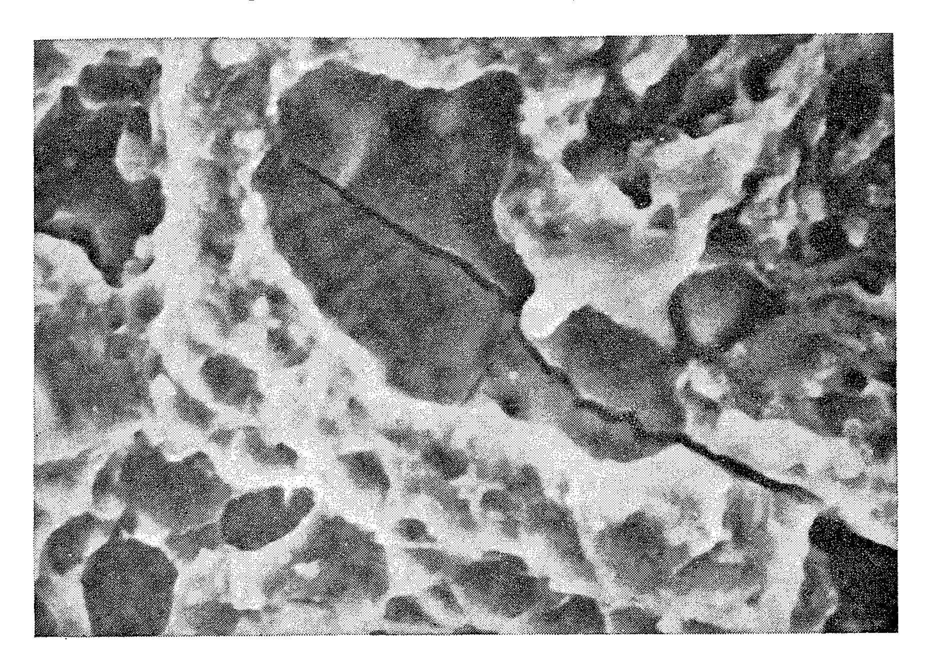


Fig. 3. — Observation d'une fragilisation entre des interfaces entre carbures M_7C_3 et $M_{23}C_6$, regroupés probablement lors du forgeage à chaud (huile contaminée). ×3 000 [×(6/5) Reprod.].

La même zone périphérique d'environ 150 μ, en fatigue à l'air, ne contient jamais un de ces carbures brisés, en dehors éventuellement du carbure amorce. Pour des nombres de cycles à rupture, voisins de ceux obtenus en fatigue à l'air, nous avons pu observer un très faible nombre de carbures brisés dans l'huile pure (au maximum 1 à 2 par éprouvette), alors que dans l'huile contaminée, nous mettons en évidence une quinzaine de ces carbures brisés (*fig.* 2) (tableau).

Ces faciès font penser à une fragilisation par l'hydrogène des carbures grossiers type M_7C_3, par piégeage de l'hydrogène dans les joints de grains ou sur des « points faibles » cristallographiques qui correspondent à un empilement de dislocations pendant l'évolution thermomécanique. D'autres observations suggèrent une possible fragilisation des interfaces entre les carbures M_7C_3 et $M_{23}C_6$ (*fig.* 3).

Indépendamment de tout problème de contact et d'usure des surfaces, nous avons donc montré une fragilisation certaine des aciers de roulement type Z 100 CD 17 en présence de lubrifiant contaminé. Cette fragilisation irréversible par l'hydrogène ([4]) semble donc être la conséquence de la dissociation des molécules d'huile en présence de l'eau de contamination et de la diffusion très rapide de l'hydrogène dans les zones périphériques très écrouies [([5]), ([6])].

La fragilisation des carbures M_7C_3 pose donc ici le problème de la tenue en fatigue des matériaux contenant des carbures primaires grossiers, ce qui est le cas général même pour des élaborations ou des refusions qui annihilent la nocivité des inclusions non métalliques. De telles élaborations (sous vide poussé, sous laitier, etc.) ne peuvent être des garanties totales de non rupture. Nous cherchons actuellement à visualiser la localisation et le piégeage de l'hydrogène dans la matière, en cours de fatigue, en employant la méthode des radiotraceurs. Nous voulons également vérifier si les ions Cl^- de l'eau de contamination jouent un rôle actif dans la libération de l'hydrogène.

(*) Séance du 10 novembre 1975.

(1) H. Schaff, L. Vincent et P. Guiraldenq, *J. d'Automne Soc. fr. Metall.*, 1965, octobre, résumé n° 34 (à paraître).

(2) L. Grunberg, D. T. Jamieson et D. Scott, *Nature*, 188, n° 1, 1960, p. 182.

(3) L. Rosenfeld, *Tribology for the eighties*, Paisley, preprints, septembre 1975, MS 8.

(4) J. A. Circuna et H. J. Szieleit, *Wear*, 1973, p. 107.

(5) J. Plusquellec, P. Azou et P. Bastien, V. coll. Metal. Sp. Saclay, *Les gaz dans les Métaux*, Presses Univ. France, Paris, 1961, p. 119-128.

(6) P. Bastien, *L'hydrogène dans les Métaux*, Science et Industries, Paris, 1972, p. 11-15.

Laboratoire de Métallurgie-Physique,
École Centrale de Lyon,
36, *route de Dardilly,*
69130 *Écully.*

CHIMIE MÉTALLURGIQUE. — *Sur la diffusion du silicium dans les couches minces d'aluminium-cuivre des circuits intégrés.* Note (*) de MM. **Philippe Dumoulin, Pierre Marcé, André Mayeux** et **Bernard Dubois**, présentée par M. Georges Chaudron.

La diffusion du silicium dans des films d'aluminium à 4 % de cuivre de 1 μm d'épaisseur a été étudiée dans le domaine de températures 250-450°C. Le facteur de fréquence est $D_0 = 3{,}9.10^{-3}\ cm^2.s^{-1}$ et l'énergie d'activation est évaluée à 0,8 eV. La présence de cuivre à des teneurs comprises entre 2 et 8 % dans l'aluminium ne modifie pas la vitesse de diffusion du silicium, mais accroît notablement sa solubilité dans l'aluminium. Ces résultats sont interprétés en termes de diffusion le long des dislocations et de ségrégation aux interfaces incohérentes entre la phase θ (solution solide du composé Al_2Cu) et la matrice d'aluminium.

On considère un matériau semi-conducteur constitué d'une tranche monocristalline de silicium, d'orientation [100] et d'épaisseur 400 μm. Un dépôt épitaxique de silicium contient les jonctions du transistor (jonctions P dues au bore et jonctions N dues à l'arsenic).

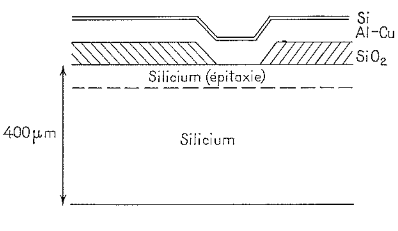


Fig. 1

La conduction du courant est assurée par un dépôt en phase vapeur d'aluminium-cuivre : des ouvertures ménagées dans le revêtement de silice assurent le contact électrique (*fig.* 1). La dégradation des propriétés de ces films d'alliage d'aluminium à 4 % de cuivre se produit par un déplacement de l'interface dû à la diffusion du silicium. Pour enrayer cette diffusion néfaste, on dépose sur l'alliage d'aluminium-cuivre un film de silicium très mince. Au cours des traitements thermiques de fabrication, ce silicium diffuse à l'intérieur du conducteur et le sature.

L'étude générale de ce phénomène (répartition du silicium dans le film, mesure des cons tantes de diffusion) fait l'objet de cette Note. Le film d'aluminium-cuivre est obtenu par évaporation sous vide (10^{-5} Torr) d'un alliage chauffé dans un creuset. La température du substrat est de l'ordre de 250°C. Un dépôt de silicium a lieu dans la même enceinte, immédiatement après. Un recuit de quelques dizaines de minutes autour de 420°C suit l'évaporation. Il a pour but d'homogénéiser la répartition du cuivre et de faire diffuser le silicium dans l'alliage.

L'épaisseur du film d'aluminium-cuivre est de l'ordre de 1 μm. Les grains mesurent 0,6 μm après un dépôt et 1,2 μm après le traitement thermique. Ces grains sont fortement orientés : on constate expérimentalement une texture [111] plus ou moins marquée lorsque le film est déposé sur silice ou silicium dopé N^+ (émetteur), et une texture [110] très accentuée

lorsque le film est déposé sur silicium de type P (base), P^+ (isolation) ou N (épitaxie) (textures de fibre ([4])). Le cuivre se trouve essentiellement sous forme de précipités Al_2Cu. Après le recuit à 425°C, ces précipités peuvent atteindre 1 µm.

Les coefficients de diffusion sont déterminés à l'aide de la microsonde électronique : un gradient de concentration en silicium est mesuré dans le film d'aluminium-cuivre, à partir d'un trou de contact dans la silice (*fig.* 2). Suivant la température et la durée du trai-

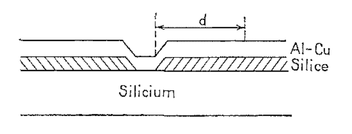


Fig. 2

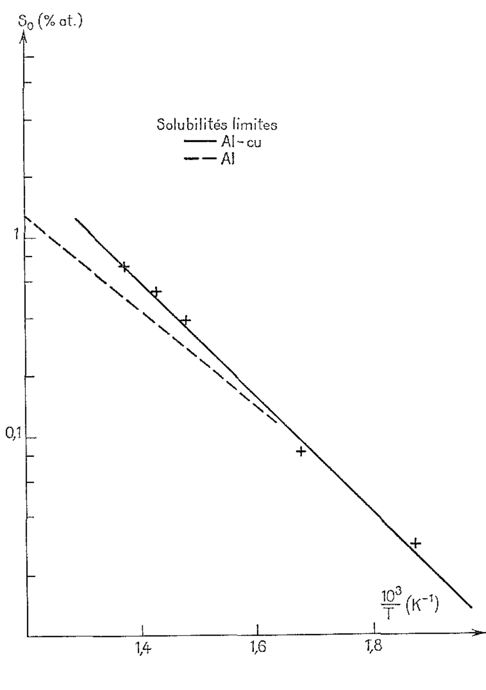


Fig. 3

tement thermique imposé au semi-conducteur, le silicium diffuse plus ou moins dans le film, et la variation de la concentration avec la distance *d* depuis l'interface fournit les coefficients de diffusion. Ces coefficients de diffusion sont comparés à ceux qui ont été déterminés dans des films d'aluminium pur [([1]), ([2])]. On constate que nos résultats sont très voisins de ceux obtenus dans ces cas. L'énergie d'activation de la diffusion est de 0,8 eV. Par contre, les coefficients D obtenus pour les couches minces sont très supérieurs à ceux qui correspondent à des échantillons massifs ([3]). L'énergie d'activation étant inférieure, ceci suggère l'intervention de phénomènes différents de la diffusion en volume et en parti-

culier un rôle des défauts réticulaires. La diffusion intergranulaire pourrait être la cause de l'abaissement de la valeur de l'énergie d'activation. Mais le fait que les coefficients de diffusion aient les mêmes valeurs dans l'aluminium pur et dans l'alliage d'aluminium et de cuivre infirme cette hypothèse : en effet la taille de grain est de 1 µm dans l'alliage alors qu'elle peut atteindre 10 µm dans le métal pur. L'explication la plus probable est alors une diffusion le long des dislocations, celles-ci étant en forte densité dans le film d'alliage (2).

Les solubilités limites du silicium dans l'aluminium à 4 % de cuivre ont été déterminées à l'aide de la microsonde de Castaing. La concentration en silicium au voisinage du trou de contact a été adoptée comme valeur de la solubilité limite (1). Les résultats obtenus sont représentés dans la courbe de la figure 3. Les valeurs obtenues sont sensiblement supé-

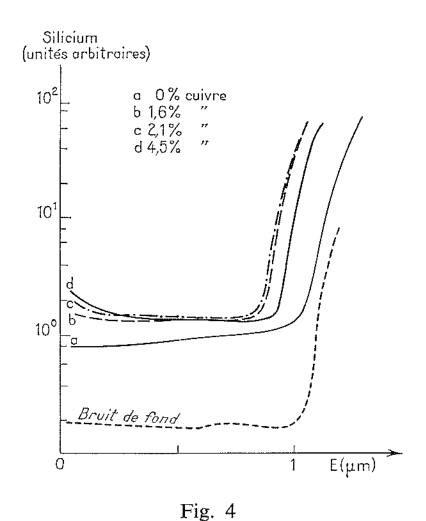


Fig. 4

rieures à celles que l'on relève dans l'aluminium pur (1). Ainsi il est à remarquer que la présence de cuivre dans l'alliage d'aluminium conduit à une augmentation de la solubilité du silicium sans en affecter la diffusion.

Pour préciser ce point, on a mesuré à l'aide de la microsonde électronique, les solubilités limites du silicium dans l'aluminium, à 425°C, pour des teneurs en cuivre comprises entre 1,6 et 7,6 %. Les valeurs obtenues sont S = 0,33 % pour l'aluminium pur et S = 0,50 % pour tous les alliages. Ce résultat est confirmé par nos expériences avec l'analyseur ionique. Un film d'aluminium contenant une quantité variable de cuivre est déposé sur un substrat de silicium. Le traitement à 425°C fait diffuser le silicium dans le film jusqu'à saturation. L'analyseur ionique permet d'établir les profils de concentration du silicium dans l'aluminium et ses alliages (*fig.* 4). On constate que le silicium est réparti uniformément dans le film, et que sa concentration est plus grande dans les alliages au cuivre que dans l'aluminium pur. L'écart observé entre les solubilités, de l'ordre de 50 %, est le même que celui qui a été relevé précédemment.

Il apparaît donc que la présence de cuivre amène un accroissement de solubilité du silicium dans l'aluminium, cet accroissement étant indépendant de la quantité de cuivre

dans le film, au-dessus de 1,6 % en poids. Ces résultats nous permettent d'avancer l'hypothèse d'une ségrégation du silicium aux interfaces matrice-précipités Al_2Cu où les dislocations réalisent l'accommodation entre la phase θ et la matrice.

(*) Séance du 3 novembre 1975.

(1) J. MacCaldin et H. Sankur, *Appl. Phys. Letters*, 19, n° 12, 1971, p. 524.
(2) G. Van Gurp, *J. Appl. Phys.*, 44, n° 5, 1973, p. 2040.
(3) J. Smithells, *Metal Reference*, II, 1962, Washington Butterworths.
(4) Ph. Dumoulin, *Thèse*, 3e *Cycle*, 1975, Université Paris-VI.

Laboratoire d'Analyse physicochimique,
I.B.M. France,
224, *boulevard J.-F.-Kennedy,*
91000 *Corbeil-Essonnes*
et
Laboratoire de Métallurgie et Matériaux,
E.N.S.C.P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75231 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Simulation sur ordinateur de l'évolution d'un polycondensat multifonctionnel.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Busnel** et **Claude-Marcel Bruneau**, présentée par M. Georges Champetier.

La simulation sur ordinateur de l'évolution d'un polycondensat multifonctionnel a été effectuée sur des populations de tailles croissantes en monomères F-fonctionnels. Pour une population de 3.10^4 monomères, on retrouve, avec une approximation satisfaisante, les résultats de la théorie de Flory, mais on montre, en outre, que l'hypothèse de non cyclisation n'est pas nécessaire dans le cas d'une population infinie. Le phénomène de gélification se manifeste bien par l'apparition d'une molécule géante unique qui est seule, par la suite, à pouvoir se cycliser.

La théorie statistique de l'évolution des systèmes macromoléculaires multifonctionnels développée initialement par Flory ([1]) puis généralisée par la suite [([2]), ([3])], repose essentiellement sur une double hypothèse : l'équiréactivité des sites et l'absence de cyclisations. Afin de réduire les écarts constatés entre la théorie et l'expérience, un certain nombre d'auteurs ont proposé, à partir d'hypothèses plus complexes ou à la faveur de divers aménagements, de tenir compte des réactions de cyclisation éventuelles ([4]), de la non équiréactivité des sites portés par un même monomère, que cette différence de réactivité soit d'origine intrinsèque [([5]), ([6])] ou due à un effet de substitution ([7]).

La prise en compte de la totalité ou d'une partie de ces facteurs dans le calcul des grandeurs caractéristiques d'un système réel (fonctions de distribution, par exemple) rend nécessaire, en pratique, le recours à l'informatique. Aussi nous a-t-il semblé intéressant d'obtenir ces résultats directement par simulation sur ordinateur, un essai dans ce sens ayant d'ailleurs été récemment publié ([8]).

Dans le cadre de la présente Note, nous nous limiterons à la simulation d'un système simple constitué initialement de monomères possédant une même fonctionnalité F et porteurs de sites coréactifs appartenant à une espèce unique. Nous formulerons comme seule hypothèse, l'équiréactivité des sites, l'hypothèse de non cyclisation nous étant apparue comme antinomique de la notion d'équiréactivité.

PRINCIPE DE LA MÉTHODE. — Soit un système *fini* comportant N_0 monomères F fonctionnels. Le corps d'informations initial relatif au système peut être consigné dans un tableau constitué de F lignes et de N_0 colonnes. Dans ce tableau, les différentes cases d'une colonne seront occupées par les sites d'un même monomère qui sera ainsi caractérisé par le numéro de la colonne. Par la suite, on conviendra d'affecter à chaque case un numéro : le numéro zéro lorsque le site est libre, le numéro du monomère auquel le site est rattaché par une liaison dans le cas contraire. La formation d'une liaison sera simulée par le tirage de deux sites, au hasard uniforme, dans le sous-ensemble des sites libres.

A tout instant, le tableau ainsi construit contient la totalité de l'information nécessaire à la description du système. Pour toute valeur p du taux d'évolution choisie à l'avance, le programme mis au point permet, en particulier, de simuler le tirage et de lire le tableau qui en résulte, c'est-à-dire le degré de polymérisation de chacune des molécules formées. La suite tirage-lecture ayant été répétée une vingtaine de fois pour chaque valeur de p,

il est demandé à l'ordinateur de fournir les valeurs moyennes et les écarts-types correspondants des grandeurs suivantes :

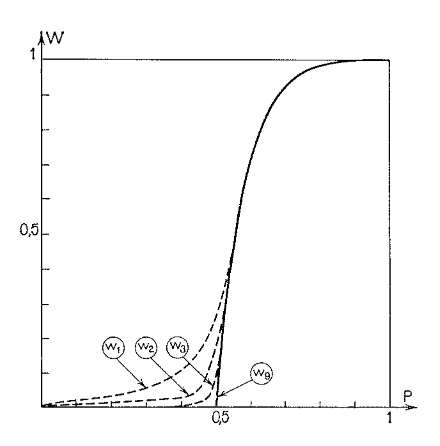
— fraction en poids de la plus grande molécule formée;

— fractions en poids des x-mères pour $x = 1, 2, 3, 4, 5$ et 6;

— fractions en poids cumulées des x-mères de $x = 6$ à 10, $x = 11$ à 20, $x = 21$ à 40 et $x = 41$ à 80;

— degré de polymérisation moyen en poids;

— taux d'évolution p_i en liaisons intramoléculaires.



Évolution de la fraction en poids w de la molécule la plus grande, présente dans le système, pour des tailles N_0 de population : w_1 ($N_0 = 2.10^2$); w_2 ($N_0 = 10)^3$; w_3 ($N_0 = 10^4$). w_g : fraction en poids de la phase gel d'après Flory [1].

Le temps de calcul sur machine nécessaire à la réalisation de ce programme est approximativement proportionnel à la taille de la population. Ce programme nous a donc permis d'effectuer la simulation sur des populations importantes ($N_0 = 3.10^4$) alors que la méthode employée par Falk et Thomas [8] interdit pratiquement de dépasser $N_0 = 10^3$, le temps de calcul étant proportionnel au carré de la taille de la population.

Résultats. — Par comparaison à ceux obtenus théoriquement par Flory [1] dans le cas des systèmes chimiquement identiques, on peut faire les commentaires suivants :

a. Bien que nous n'ayons émis aucune hypothèse quant à la cyclisation, la simulation effectuée sur des systèmes de fonctionnalité F variant de 2 à 6, montre que la proportion p_i de liaisons réalisées de façon intramoléculaire ne commence à croître appréciablement qu'à partir de la valeur $p_g = 1/(F - 1)$ du taux d'évolution, point de gel théorique de Flory. Jusqu'à cette valeur, la proportion p_i reste très faible et ce, d'autant plus que la taille de la population est plus grande. Ainsi, dans le cas où $F = 3$ et $N_0 = 3.10^4$, cette proportion n'est plus que de 10^{-4} à $p = 0,5$ et devrait tendre vers zéro pour une population *infinie*. Un raisonnement simple indique d'ailleurs qu'il en est bien ainsi, en examinant l'expression de la probabilité $p_{i,x}$ associée à la réalisation d'une liaison intramoléculaire sur un x-mère donné. A partir d'un site libre de ce x-mère, il existe au

plus $F x - 2 x + 1$ manières de réaliser une liaison intramoléculaire parmi les $N_0 F (1 - p) - 1$ possibilités de réaliser une liaison à la date p de l'évolution du système, de sorte que :

$$p_{i, x} = \frac{F x - 2 x + 1}{N_0 F (1 - p) - 1}.$$

Pour un système de taille *finie*, cette expression montre qu'il existe une probabilité non nulle de réalisation d'une liaison intramoléculaire, probabilité d'autant plus grande que le x-mère considéré possède un degré de polymérisation x plus élevé et que le système a davantage évolué. Dans le cas d'un système de taille *infinie*, cette probabilité sera encore non nulle si, et seulement si, la taille x du x-mère est elle-même infinie. Par contre, cette probabilité sera *nulle* pour tout x-mère de taille *finie*. Il en résulte que, dans la mesure où l'on recherchera à établir les expressions théoriques des fonctions de distribution des espèces moléculaires de taille finie dans un système de taille infinie, l'hypothèse de non cyclisation ne sera pas nécessaire et ces expressions resteront valables dans tout le domaine d'évolution du système tant que l'on en attendra la caractérisation des espèces finies.

b. La fraction en poids w de la plus grande molécule présente au sein du système nous a semblé un paramètre particulièrement intéressant à observer en raison de son implication dans l'interprétation de la gélification selon Flory. On constate que la fraction w croît brusquement à partir d'un certain taux d'évolution, à partir d'une valeur d'autant plus faible et par conséquent avec une netteté d'autant meilleure que la taille de la population est plus importante. Les courbes obtenues par simulation dans le cas où $F = 3$ pour des populations de 2.10^2, 10^3 et 10^4 se raccordent tangentiellement les unes aux autres en une courbe unique à croissance rapide puis de pente progressivement décroissante jusqu'au point de coordonnées (1,1) terme de l'évolution du système. On constate alors que la courbe théorique représentant la variation de la fraction en poids du gel ($w_{gel} = 1 - [(1 - p)/p]^3$ pour $1/(F - 1) \leqq p \leqq 1$, $F = 3$) recouvre une partie d'autant plus importante des courbes simulées que celles-ci sont relatives à des populations plus grandes. A la limite, c'est-à-dire dans un système de taille infinie, w devrait rester quasi-nulle jusqu'à $p = 1/(F - 1)$ pour se confondre au-delà, avec w_{gel}. Ce résultat conduit donc bien à identifier le gel comme la plus grosse molécule (de taille infinie) apparaissant dans un système de taille infinie pour $p_g = 1/(F - 1)$ et dès lors, présentant (d'après *a*), des structures cycliques.

Remarquons enfin, comme nous l'avons vérifié pour des systèmes de fonctionnalité variant de 2 à 6, que l'intersection avec l'axe des abscisses de la tangente au point d'inflexion des courbes simulées, fournit la valeur du point de gel avec une précision d'autant meilleure que la population est plus importante.

c. Les valeurs des *fractions en poids* des x-mères obtenues par simulation ne font pas apparaître de déviation significative par rapport aux valeurs tirées des expressions théoriques, la précision des résultats simulés étant d'ailleurs bonne. Ainsi pour $F = 3$, $N_0 = 3.10^4$ et sur vingt essais, l'incertitude absolue, pour un intervalle de confiance de 95 %, est $\pm 2.10^{-3}$ pour les monomères et $\pm 4.10^{-4}$ pour les hexamères.

d. Les *degrés de polymérisation en poids* sont en bon accord avec ceux calculés théoriquement. Toutefois, ce paramètre n'est plus convenablement estimé par simulation dès

qu'il croît brusquement à l'approche du point de gel, puisque sa valeur ne peut devenir infinie dans une population de taille finie.

En conclusion, la simulation de la polycondensation de monomères F-fonctionnels homogames (porteurs de sites coréactifs tous identiques), en posant comme seule hypothèse l'équiréactivité des sites, nous a permis de retrouver, avec une précision raisonnable, les résultats établis par Flory pour ce type de système. Nous avons montré, à cette occasion, que la contrainte de non cyclisation imposée par Flory avant le point de gel se révélait inutile et que le gel devait bien être considéré comme une molécule de taille infinie comportant des structures cycliques, en association dans le système avec un ensemble de molécules de taille finie, non cycliques.

L'extension de cette méthode de simulation à des cas de polycondensations plus réalistes par exemple à des systèmes hétérogames (systèmes comportant des sites appartenant à deux au plus de deux espèces coréactives) à sites équiréactifs ou non équiréactifs est en cours d'élaboration.

Les calculs ont été effectués sur le terminal de Centre de Calcul du Centre Universitaire du Mans en relation avec le calculateur « IBM » 370 du C.I.R.C.E. à Orsay. Le tiré à part du programme FORTRAN employé peut être fourni sur demande.

(*) Séance du 3 novembre 1975.

(1) P. J. Flory, *Principles of polymer chemistry*, chap. 9, Cornell Univ. Ithaca, 1953.

(2) W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.*, 11, 1943, p. 45; 12, 1944, p. 125. *J. Polym. Sci.*, 9, 1952, p. 69; 11, 1953, p. 424.

(3) M. Gordon, *Proc. Roy. Soc.*, A 268, 1962, p. 240; A 292, 1966, p. 380; A 295, 1966, p. 29. *Trans. Faraday Soc.*, 60, 1964, p. 604.

(4) R. W. Kilb, *J. Phys. Chem.*, 62, 1958, p. 969.

(5) L. C. Case, *J. Polym. Sci.*, 26, 1957, p. 333.

(6) M. Jonason, *J. Appl. Polym. Sci.*, *IV*, 1960, p. 129.

(7) M. Gordon et C. Leonis, *J.C.S. Faraday I*, 71, 1975, p. 161.

(8) M. Falk et R. E. Thomas, *Canad. J. Chem.*, J 2, 1974, p. 3285.

Équipe de Recherche,
associé au C.N.R.S. n° 311,
Laboratoire de physicochimie macromoléculaire
de la Faculté des Sciences du Mans,
route de Laval,
72017 *Le Mans Cedex* .

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur la déshydrochloruration du polychlorure de vinyle par le tertiobutylate de potassium, dans le tétrahydrofuranne.* Note (*) de

MM. **Alain Perichaud** et **Louis Savidan**, présentée par M. Georges Champetier.

L'emploi du tertiobutylate de potassium pour la déshydrochloruration du PVC dans le THF permet l'étude complète du spectre ultraviolet des polyènes formés et notamment celle des systèmes peu conjugués. Les conditions d'oxydation dans ce milieu sont précisées.

Au cours de travaux antérieurs ([1]), nous avons réalisé la déshydrochloruration du PVC dans des solvants dipolaires. Les difficultés expérimentales ne nous ont pas permis d'obtenir de bons spectres infrarouges et surtout ultraviolets et nous ont poussés à reprendre cette étude dans le THF, solvant transparent jusqu'aux limites habituelles de la spectroscopie ultraviolette.

La base généralement employée avec le THF est la potasse mais, y étant insoluble, elle doit être utilisée en solution alcoolique, la réaction de déshydrochloruration est lente et surtout les phénomènes de précipitation gênent l'étude ultraviolette. D'autre part, la compensation entre les cellules du spectrophotomètre est extrêmement difficile à réaliser avec un solvant mixte et l'interprétation du spectre en dessous de 250 nm est pratiquement impossible.

Le tertiobutylate de potassium ([2]), de solubilité élevée dans le THF (25 g pour 100 g) semblait devoir être un très bon agent de déshydrochloruration compte tenu de sa basicité élevée et de la grosseur de l'ion qui rend minimes les risques de substitution.

Avec ce réactif, l'attaque est pratiquement instantanée à la température ordinaire et les spectres ultraviolets sont exploitables jusqu'à 220 nm. De plus, on ne note pas de précipitation même pour de très fortes dégradations.

INTERPRÉTATION DES SPECTRES D'ABSORPTION ULTRAVIOLETTE. — Les spectres représentés montrent l'évolution de la courbe d'absorption ultraviolette suivant le taux de déshydrochloruration.

L'attribution des maximums d'absorption à des systèmes conjugués de longueur déterminée semble beaucoup plus délicate que nombre d'auteurs ne l'indiquent. On sait, en effet, que chaque type de polyène (de $n=3$ à $n=10$) présente quatre maximums d'absorption d'intensités variables, désignés dans la littérature par A, B, C et D, les deux derniers étant prépondérants. Lorsque l'on essaie de prévoir le spectre ultraviolet d'un mélange de polyènes de $n = 3$ à $n = 10$, on constate que certains pics se superposent.

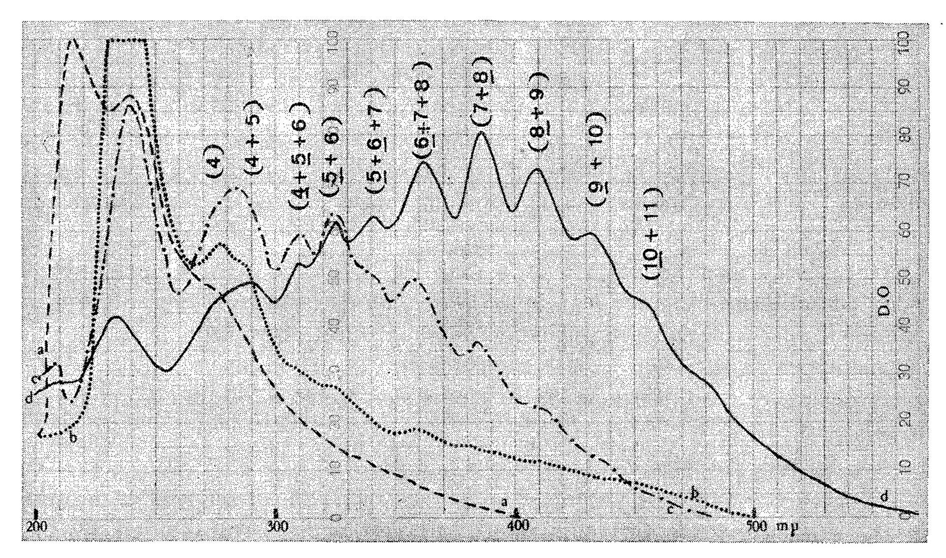
D'après les données bibliographiques [([3]), ([4])] pour des polyènes de type $H(CH{=}CH)_nH$, corrigées pour tenir compte de la substitution, nous estimons que les pics de la courbe réelle d'absorption sont dus principalement aux systèmes conjugués indiqués entre parenthèses au-dessus de chaque pic.

Pour un taux de dégradation important le maximum de la courbe d'absorption ultraviolette se situe à 385 nm, ce qui correspond à sept et huit doubles liaisons conjuguées. Ceci ne signifie nullement que ces conjugaisons soient les plus nombreuses, les coefficients d'absorption molaire augmentant avec la longueur du système.

La position de ce maximum est à peu près celle que trouve également Shindo ([5]) qui, comme nous, utilise le THF comme solvant.De plus, elle est peu différente de celle trouvée

dans notre laboratoire [1] pour une dégradation dans le DMSO. Toutes ces réactions ont été faites à la température ambiante. En revanche Roth, Rempp et Parrod [6] situent ce maximum vers 550 mμ lorsque les dégradations se font en milieu DMF à 90°C.

Cette différence n'est pas due uniquement, à notre avis, à la nature du solvant ou à la température, car nous avons remarqué que la position du maximum d'absorption varie, assez peu d'ailleurs, avec la concentration des réactifs. Mais ce qui nous semble plus



Spectre d'absorption ultraviolet du PVC déshydrochloruré 0,5 g de PVC; 50 ml de THF; (*a*) 0,017 g de *t*-BuOK; (*b*) 0,089 g; (*c*) 0,448 g; (*d*) 0,896 g.

important est la disparition de la structure fine du spectre quand la réaction est faite en milieu plus concentré. Cette modification peut s'expliquer par la réticulation qui, équivalant à une substitution supplémentaire, déplace les longueurs d'onde d'absorption pour chaque longueur de systèmes conjugués et multiplie le nombre de pics élémentaires.

J.P.Roth [6] n'observe pas de structure fine dans le spectre ultraviolet du PVC dégradé, mais cette structure apparaît de façon de plus en plus nette à mesure que le PVC est plus substitué. Cette observation rejoint la nôtre car nous pensons que dans ce cas c'est l'encombrement stérique des substituants qui est un empêchement à la réticulation.

Les conditions expérimentales dans lesquelles nous avons travaillé nous ont permis d'obtenir un spectre ultraviolet exploitable jusqu'au motif de deux doubles liaisons conjuguées. Nous avons montré, en étudiant des dégradations à des taux variables, que les systèmes faiblement conjugués se forment en nombre très important avant que l'on observe la formation de systèmes plus conjugués. En effet, ceux-ci, même en petit nombre, seraient décelables puisque leurs coefficients d'absorption molaire sont très élevées. Quel que soit le taux de dégradation choisi, nous avons observé qu'il y a très peu de motifs à trois doubles liaisons conjuguées.

Les intensités relatives des pics correspondants à $n = 4$ (C à 257 et D à 285 nm) évoluent au cours de la dégradation. D'après la littérature [3], C et D correspondent respectivement aux formes *cis et trans*. Ceci tend à montrer que dans le polymère fortement dégradé, la configuration *trans* autour de chaque double liaison prédomine.

EFFET DE L'OXYGÈNE. — En liaison avec un travail antérieur effectué dans notre laboratoire ([1]), nous nous sommes proposé d'étudier les conditions d'oxydation durant la déshydrochloruration. Il est connu que les structures polyéniques sont très oxydables. De nombreux auteurs l'ont signalé dans le cas où ils utilisent le DMF comme solvant. Nous-mêmes l'avons remarqué avec l'emploi du DMSO et du HMPT. Mais dans le THF très soigneusement débarrassé de peroxyde, la réaction de déshydrochloruration, si elle est rapide, paraît peu sensible à la présence de l'air. Ce résultat, au premier abord surprenant, a également été mentionné par Shindo ([7]). Nous avons montré la formation de peroxydes à froid dans l'action de l'oxygène sur le PVC dégradé ou en cours de dégradation dans le DMSO et l'oxydation rapide des polyènes, cette réaction en chaîne étant initiée par ces peroxydes. Or le DMSO n'est pas lui-même peroxydable alors que le THF l'est au plus au point. L'absence d'oxydation notée dans ce dernier solvant nous paraît relever d'un effet antioxygène classique.

Nous avons conclu de nos travaux que le THF, très commode pour étudier la déshydrochloruration, pertube sérieusement l'étude de l'oxydation que nous reprendrons dans les solvants dipolaires.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Le *t*-BuOK utilisé a été préparé selon la méthode de Skattebøl ([8]) puis sublimé [([9]), ([10])]. Son degré de pureté est alors de 99,8 %.

Le THF de qualité « Merck » pour synthèses, séché sur Mg SO_4 a été mis à reflux 12 h sur potasse, puis distillé. De nouveau séché sur Ca SO_4 et distillé, il peut être conservé quelques jours sur sodium.

Dans un ballon muni d'une ampoule à brome et d'une agitation magnétique, on dissout 0,5 g de PVC dans 50 ml de THF. Le montage est parcouru par un courant d'azote. On ajoute la quantité nécessaire de *t*-BuOK dissout dans le THF. Les cellules ultraviolettes sont munies d'un dispositif permettant le balayage d'azote et l'introduction de l'échantillon au moyen d'une seringue, à travers un septum.

Nous avons utilisé pour l'étude ultraviolette un spectrophotomètre « Beckman » type DB.

(*) Séance du 6 octobre 1975.

([1]) L. SAVIDAN et P. AGNÈS, *Chimie et Industrie, Génie chimique*, 103, n° 7, 1970, p. 781-785.
([2]) D. E. PEARSON et C. A. BUEHLER, *Chemical Reviews*, 74, n° 1, 1974, p. 45-86.
([3]) F. SONDHEIMER, D. A. BEN-EFRAIM et R. WOLOVSKY, 83, n° 7, 1961, p. 1675-1681.
([4]) G. F. WOODS et L. H. SCHWARTZMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 1396.
([5]) Y. SHINDO et R. S. STEIN, *J. Polym. Sci. B, U.S.A.*, 5, n° 9, 1967, p. 737-743.
([6]) J. P. ROTH, P. REMPP et J. PARROD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 2316-2317.
([7]) Y. SHINDO et T. HIRAI, *Makromol. Chem.*, 155, 1972, p. 1-16.
([8]) L. SKATTEBØL et S. SOLOMON, *Organic synthesis*, 49, 1969, p. 35.
([9]) H. FEUER, J. WSHEPHERD et C. SAVIDES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 4364.
([10]) A. J. VAN DER ZEEUW et H. R. GERSMANN, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 84, 1965, p. 1535.

Laboratoire de Chimie organique,
U.E.R. scientifique de Luminy,
70, *route Léon-Lachamp,*
13288 *Marseille Cedex* 2.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude des coefficients d'absorption et de diffusion de l'isobutène et du butadiène-*1.3 *dans les copolymères butadiène-*1.3 *acrylonitrile.*
Note (*) de MM. **Francis Vasse, Jean-Pierre Brun, Gérard Bulvestre, Michel Guillou,** présentée par M. Georges Champetier.

Les propriétés de membranes en copolymères butadiène-1.3, acrylonitrile lors de la pervaporation du butadiène-1.3 et de l'isobutène sont interprétées en étudiant les coefficients d'absorption et de diffusion de ces derniers. On met ainsi en évidence une évolution exponentielle du coefficient d'absorption en fonction de la pression partielle du solvant. Par ailleurs, le coefficient de diffusion mutuelle évolue exponentiellement en fonction de la concentration dans l'élastomère. Enfin, les résultats relatifs au coefficient de diffusion thermodynamique sont analysés à l'aide de la théorie de Fujita.

INTRODUCTION. — Dans le but d'interpréter des résultats obtenus lors de l'étude de la pervaporation du butadiène-1.3 et de l'isobutène à travers des copolymères butadiène -1.3 acrylonitrile, le processus de la pervaporation a été scindé en trois étapes élémentaires : sorption à l'interface amont, diffusion au sein de l'élastomère et désorption à

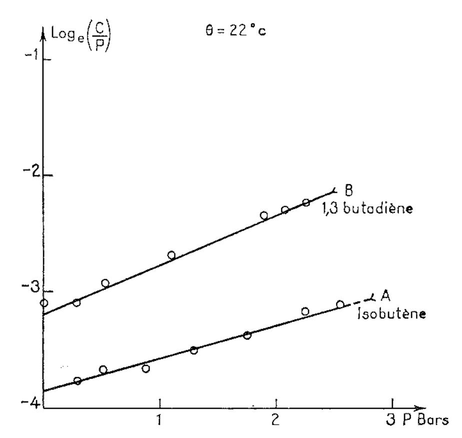


Fig. 1. — Évolution à 22°C du logarithme népérien du coefficient d'absorption en fonction de la pression partielle du solvant.

l'interface aval. La présence de groupes nitrile au sein de l'élastomère justifie son choix car il possède, chimiquement liés au substrat macromoléculaire, les groupes spécifiques d'un solvant utilisé lors de la distillation extractive des hydrocarbures en C 4 pour l'obtention du butadiène-1.3 pur : l'acétonitrile [1]. Nous avons étudié les influences de la pression partielle de l'agent pénétrant sur le coefficient d'absorption du polymère et de sa concentration dans la membrane sur le coefficient de diffusion, enfin, nous avons relié les résultats précédents à l'étude du comportement en pervaporation des deux hydrocarbures.

DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX. — Pour déterminer les coefficients d'absorption et les cinétiques de sorption, nous avons utilisé la méthode gravimétrique de Garret [2] qui consiste à mesurer la sorption des hydrocarbures par l'allongement du ressort en quartz auquel l'échantillon de membrane est suspendu. La nature des composés étudiés a nécessité une installation résistant à des pressions de 5 bars. Pour mesurer les flux de pervaporats,

on a conçu une unité micropilote dérivée de l'appareillage de Binning ([3]) et adaptée aux problèmes de sécurité posés par l'utilisation du butadiène-1.3. L'élastomère étudié est un copolymère butadiène-1.3 100 g, acrylonitrile 61 g vulcanisé par 1 % de peroxyde de dicumyle (référence CBN-61-1). La membrane, réalisée par l'Institut Français du Caoutchouc, est obtenue par moulage sous presse de l'élastomère. Son épaisseur est de 360 μ.

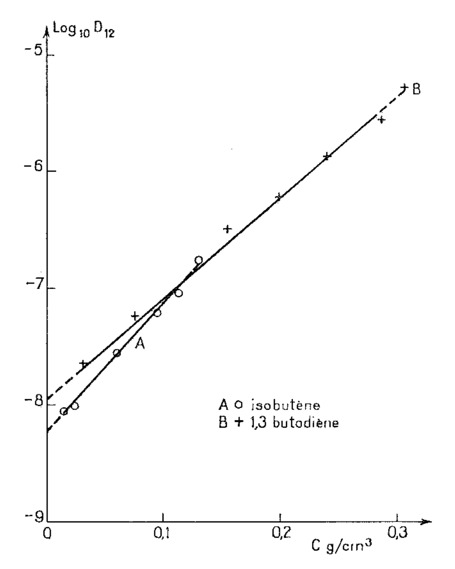


Fig. 2. — Évolution du logarithme décimal du coefficient de diffusion mutuelle polymère-solvant en fonction de la concentration dans l'élastomère.

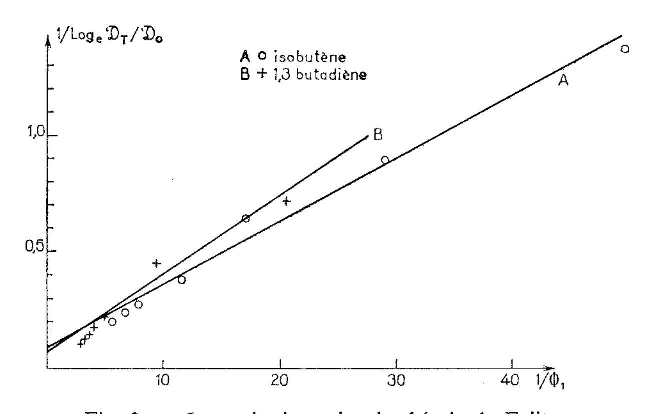


Fig. 3. — Interprétation selon la théorie de Fujita.

INFLUENCE DE LA PRESSION PARTIELLE DU SOLVANT SUR LE COEFFICIENT D'ABSORPTION. — La figure 1 montre que le coefficient d'absorption varie exponentiellement en fonction de la pression partielle de la vapeur pénétrante. Ce résultat infirme les études de Rogers ([4]), qui a constaté que le coefficient d'absorption évolue exponentiellement en fonction de la concentration du solvant dans le polymère. Cette dernière est exprimée en grammes de solvant par centimètre cube de polymère sec et la pression en bars.

L'extrapolation de ces données à la pression de vapeur saturante permet de calculer le coefficient d'interaction de Flory ([5]), puis la différence entre les paramètres de solubilité de Hildebrandt, relatifs au polymère et au solvant pur. Nous pouvons alors en déduire l'enthalpie molaire partielle de mélange des couples polymère/solvant. Alors que cette dernière est de + 195 cal/mole pour le couple élastomère/butadiène-1.3, il faut 540 cal/mole pour former le couple élastomère/isobutène. Ces résultats montrent l'affinité entre le polymère et le butadiène-1.3.

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DU SOLVANT DANS LE POLYMÈRE SUR LE COEFFICIENT DE DIFFUSION. — Le coefficient de diffusion mutuelle D_{12}, mesuré en centimètres carrés par seconde est défini en prenant comme référence l'élastomère sec ([6]). La figure 2 montre que le coefficient de diffusion mutuelle suit le modèle de Long ([7]) lorsque la concentration du solvant dans le polymère varie :

$$D_{12} = D_0 \exp(K.C),$$

où D_0 représente le coefficient de diffusion à concentration nulle et K, l'effet plastifiant du solvant sur le polymère.

L'utilisation conjuguée des études de sorption en fonction de la pression partielle du solvant et du coefficient de diffusion en fonction de la fraction volumique du solvant, permet le calcul du coefficient de diffusion thermodynamique $\mathscr{D}_T$. L'interprétation des variations du coefficient de diffusion thermodynamique en fonction de la fraction volumique du solvant $\varnothing$, à l'aide de la théorie du volume libre de Fujita ([8]) montre que, dans le domaine ou celle-ci peut s'appliquer, à fraction volumique constante, l'accroissement de volume libre est plus important en présence d'isobutène que de butadiène-1.3. Ce dernier provoque une contraction relative du volume libre, probablement en raison d'une réaction avec les groupes actifs du polymère.

ÉTUDE EN PERVAPORATION. — Les données précédentes permettent de calculer les produits flux épaisseur en utilisant le modèle de Long pour intégrer l'équation de Fick. Nous avons comparé ces derniers avec les produits flux épaisseur obtenus en pervaporation. Les résultats sont du même ordre de grandeur. Néanmoins, l'écart systématique constaté nous amène à penser que l'élastomère est le siège d'un phénomène de relaxation.

(*) Séance du 20 octobre 1975.

([1]) J.-P. BRUN, *Thèse*, Paris VI, 1974.
([2]) T. A. GARRET et G. S. PARK, *J. Polym. Sci.*, 16, 1966, p. 601.
([3]) R. C. BINNING, R. J. LEE, J. F. JENNINGS et E. C. MARTIN, *Ind. Eng. Chem.*, 53, (1), 1961, p. 47.
([4]) C. E. ROGERS, *Phys. and Chem. of the Organic Solid State*, II, Interssciences, 1965.
([5]) P. J. FLORY, *Principles of Polymer Chemistry*, Itahca, 1953.
([6]) J. CRANK, *The mathematiques of Diffusion*, Oxford University Press, 1956.
([7]) R. B. LONG, N. N. LI et E. J. HENLEY, *Ind. Eng. Chem.*, 57, (3), 1965, p. 18.
([8]) H. FUJITA, A. KISHIMITO et K. MATSUMOTO, *Trans. Faraday. Soc.*, 56, 1960, p. 424.

Laboratoire de Thermodynamique
et d'Électrochimie des Matériaux,
Université Paris-Val-de-Marne,
94010 *Créteil.*

CHIMIE THÉORIQUE. — *Dépendance conformationnelle des couplages hyperfins isotropes de noyaux β dans des radicaux σ.* Note (*) de MM. **Alfonso Hernandez-Laguna** et **Jean Maruani,** présentée par M. Louis de Broglie.

On montre, par des calculs INDΦ systématiques, que la formule exprimant le couplage hyperfin isotrope d'un noyau adjacent à la position β d'un atome porteur d'une densité de spin ρ^σ comprend toujours un terme en cos θ, qui se soustrait aux deux termes pairs voisins lorsque θ est compté à partir de la position de recouvrement maximal avec le plus grand lobe de l'orbitale radicalaire. On rend compte de ce nouveau terme par une proportionnalité différentielle avec l'intégrale de recouvrement, qui suit une loi similaire.

1. INTRODUCTION. — La relation entre le couplage hyperfin isotrope **a** d'un proton adjacent à la position β d'un radical libre de type π, la densité de spin intégrée ρ^π sur le carbone trigonal et l'angle diédral de conformation θ a fait l'objet de nombreuses études, tant expérimentales que théoriques [(1)-(8)]. On peut en général écrire (6) :

$$(1)\qquad \begin{aligned} \mathbf{a}(\theta) &= \rho^\pi\left[Q_0+Q_2\cos^2(\theta-\varphi)\right] = B_0+B_2\cos^2(\theta-\varphi) \\ &= \rho^\pi\left[(P_0+P_2^c\cos 2\theta+P_2^s\sin 2\theta)\right] = A_0+A_2^c\cos 2\theta+A_2^s\sin 2\theta, \end{aligned}$$

où ρ^π est la moyenne des $\rho^\pi(\theta)$ et les P, les Q et φ sont indépendants de θ, mais peuvent varier légèrement avec ρ^π et le radical considéré (9). Cette relation reste valable pour les couplages d'atomes plus complexes comme le fluor [(6), (10), (11)] et pour la partie anisotrope de ces couplages (10). On ne peut toutefois s'attendre à ce que sa validité s'étende à des noyaux adjacents à la position γ (8) ou aux radicaux non plans (11) ou de type σ (12), pour lesquels la réduction de périodicité sous-jacente au développement (1) n'est plus réalisée (9). Nous avons cherché à évaluer et à interpréter les écarts à ce développement pour des radicaux de type σ.

	(A)	(B)	(C)		(D)		(E)	
ρ^π	0,0912	0,0910	0,0907		0,0902		0,0165	
ρ^σ	0,7971	0,7970	0,7951		0,7633		0,5103	
			H	F	H	F	H	F
P_0	21,86	21,43	20,58	58,60	19,93	56,61	11,16	48,97
P_1^c	−12,30	−13,16	−15,42	−12,89	−17,26	−21,65	−20,86	−51,59
P_1^s	0,00	− 1,45	− 2,47	0,00	− 1,69	− 5,92	− 2,74	0,00
P_2^c	15,91	15,63	14,00	35,88	13,80	34,06	8,96	31,24
P_2^s	0,00	1,73	3,48	0,00	2,94	10,15	2,64	0,00
φ_1	**0,00**	**6,28**	**9,10**	**0,00**	**5,60**	**15,30**	**7,48**	**0,00**
φ_2	**0,00**	**3,15**	**6,99**	**0,00**	**6,01**	**8,30**	**8,19**	**0,00**
E_5	*0,09*	*0,30*	*0,20*	*5,01*	*0,37*	*5,20*	*0,48*	*3,81*
E_9	*0,04*	*0,05*	*0,07*	*0,68*	*0,07*	*0,41*	*0,04*	*0,29*
E_3	*0,09*	*1,60*	*2,39*	*5,01*	*2,39*	*9,70*	*2,70*	*3,81*
E_2	*8,80*	*9,54*	*11,43*	*10,49*	*12,57*	*18,27*	*15,16*	*37,09*

Constantes et écarts en gauss, angles φ en degrés.

(A) $CH_2{=}\dot{C}{-}CH_3$; (B) $CH_2{=}\dot{C}{-}CH_2(NH_2)$; (C) $CH_2{=}\dot{C}{-}CH_2F$;
(D) $CH_2{=}\dot{C}{-}CHF(NH_2)$; (E) $O{=}\dot{C}{-}CH_2F$.

2. Calculs et interprétation. — Nous avons employé la méthode IND Φ sans projection pour calculer les densités de spin sur les orbitales atomiques, de 10 en 10° dans un intervalle complet d'angles, pour les structures radicalaires suivantes :

$CH_2=\dot{C}-CH_3$, $CH_2=\dot{C}-CH_2(CN)$, $CH_2=\dot{C}-CH_2(CHO)$,
$CH_2=\dot{C}-CH_2(CH_3)$, $CH_2=\dot{C}-CH_2(NH_2)$, $CH_2=\dot{C}-CH_2(OH)$,
$CH_2=\dot{C}-CH_2F$, $CHF=\dot{C}-CH_2F$, $CF_2=\dot{C}-CH_2F$,
$O=\dot{C}-CH_2F$, $CH_2=\dot{C}-CHF(CN)$, $CH_2=\dot{C}-CHF(CH_3)$,
$CH_2=\dot{C}-CHF(NH_2)$, $CH_2=\dot{C}-CHF_2$, $CH_2=\dot{C}-CF_3$.

On a utilisé des distances et des angles proches de grandeurs étalon et conformes à la symétrie approchée des systèmes. Lorsqu'un substituant sur le méthyle introduisait un

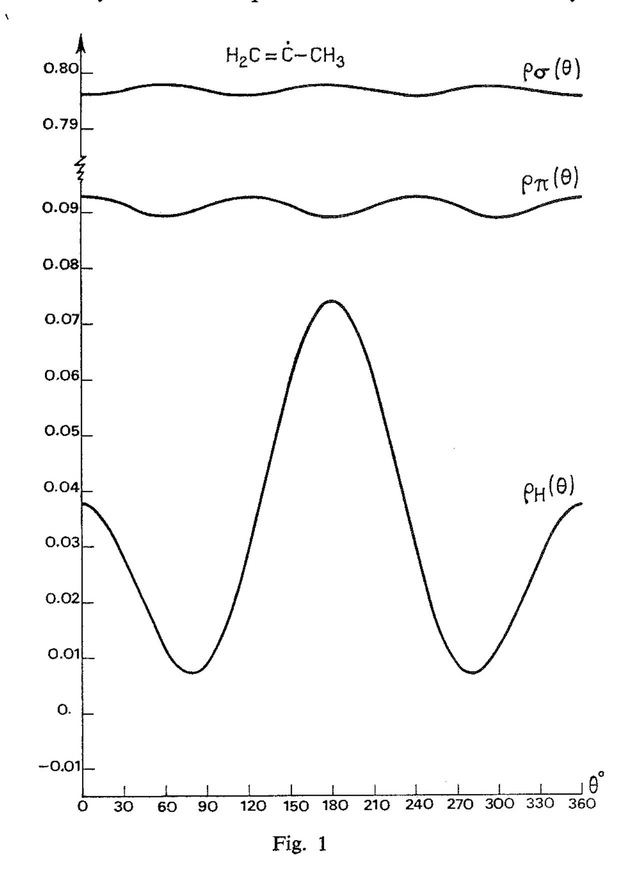


Fig. 1

angle de conformation supplémentaire, on a donné à ce dernier un petit nombre de valeurs conventionnelles. Les couplages hyperfins isotropes sont en première approximation proportionnels aux densités de spin sur les orbitales *s* centrées sur les noyaux considérés : $\mathbf{a}_i(\theta_i) \propto \rho_i^S(\theta_i)$.

Le résultat majeur de ces calculs est que les extrémums présentés par un couplage dans l'intervalle d'angles $[0,2\pi[$ sont inéquivalents (*fig.* 1), le maximum le plus important appa-

raissant au voisinage de la conformation pour laquelle le recouvrement du noyau avec le plus petit lobe de l'orbitale radicalaire est maximal, et le maximum le moins important vers le plus grand lobe. On peut rendre compte de cette dépendance en adjoignant des harmoniques impairs à un développement limité du type précédent, soit :

$$\mathbf{a}(\theta) = \rho^{\sigma}(P_0 + P_1^c \cos\theta + P_1^s \sin\theta + P_2^c \cos 2\theta + P_2^s \sin 2\theta), \quad (2)$$

où ρ^{σ} est la moyenne des $\rho^{\sigma}(\theta)$. La figure 1 donne aussi un exemple des variations de $\rho^{\sigma}(\theta)$ et de $\rho^{\pi}(\theta)$, variations plutôt faibles et dont la périodicité est déterminée par la symétrie du roteur adjacent, conformément aux règles générales établies ailleurs ([13]).

La méthode des moindres carrés permet d'obtenir les meilleures valeurs des différents P dans (2) pour une série complète d'orientations d'un même radical, ainsi

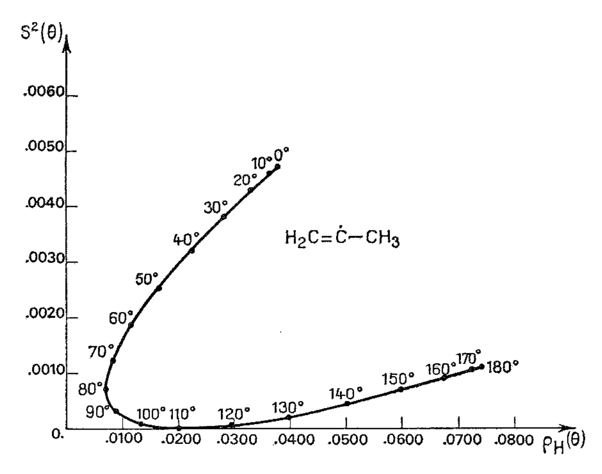


Fig. 2

que l'écart moyen correspondant E_5. Le tableau donne ces valeurs pour quelques structures représentatives. A titre indicatif il fournit aussi, outre ρ^{π} et ρ^{σ}, les écarts E_2, E_3 et E_9 correspondant à des développements limités, respectivement, aux termes en P_0 et P_2^c, les mêmes plus P_1^c, et P_0 jusqu'à P_4^s inclusivement. Il fournit enfin les angles $\varphi_l = (1/l)\,\mathrm{Arc\,tg}\,(P_l^s/P_l^c)$, $l = 1,\ 2$, qui sont les déphasages induits par la dissymétrie des substituants géminaux du noyau considéré, comme on l'a déjà vu au sujet des radicaux de type π ([6]).

Il nous reste à déterminer l'origine du terme en P_1^c. Pour ce faire il est nécessaire de remonter à la source habituelle des dépendances conformationnelles de couplages hyperfins. On admettra que nos couplages présentent une certaine proportionnalité aux carrés des intégrales de recouvrement entre l'orbitale s considérée et l'orbitale radicalaire $2p_{\sigma}$. Utilisant une représentation géométrique similaire à celle employée par Iwasaki ([10]), on montre que cette intégrale de recouvrement prend la forme exacte :

$$S(\theta) \equiv \langle s \,|\, 2p_{\sigma} \rangle = R_0 + R_1 \cos\theta,$$

d'où pour le carré :

$$S^2(\theta) = S_0 + S_1 \cos\theta + S_2 \cos 2\theta.$$

Si l'on élimine cos 2 θ entre cette dernière expression et celle de **a** (θ) donnée en (2), abstraction faite des termes en sinus, on obtient :

$$S_2 . \mathbf{a}(\theta) = A_2^c . S^2(\theta) + (S_2 . A_1^c - S_1 . A_2^c) \cos\theta + (S_2 . A_0 - S_0 . A_2^c). \quad (3)$$

On voit que si les coefficients de proportionnalité des A aux S sont tous les mêmes, seul subsiste le premier terme au second membre. Dans le cas contraire, on a une relation plus compliquée qu'une simple droite passant par l'origine. Un exemple de telle dépendance est présenté sur la figure 2, où sont portées des valeurs de $\rho_H(\theta)$ et $S^2(\theta)$ fournies par IND Φ.

3. CONCLUSIONS. — La formule exprimant la dépendance conformationnelle des couplages hyperfins des radicaux σ comprend toujours dans son développement un terme en cos θ, qui traduit l'inéquivalence des lobes de l'orbitale radicalaire vis-à-vis du noyau considéré. Les termes en sinus, lorsqu'ils se présentent, s'avèrent encore plus significatifs que dans les radicaux π, mais on peut toujours négliger les termes d'ordre supérieur à 2 dans le développement.

(*) Séance du 6 octobre 1975.

(1) M. C. R. SYMONS, *J. Chem. Soc.* (Londres), 1959, p. 277.
(2) C. HELLER et H. M. MCCONNELL, *J. Chem. Phys.*, 32, 1960, p. 1535.
(3) A. HORSFIELD, J. R. MORTON et D. H. WHIFFEN, *Mol. Phys.*, 4, 1961, p. 425.
(4) J. R. MORTON, *J. Chem. Phys.*, 41, 1964, p. 2956.
(5) Z. LUZ, *J. Chem. Phys.*, 48, 1968, p. 4186.
(6) D. BAHIER et J. MARUANI, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 257.
(7) F. C. ADAM et F. W. KING, *J. Chem. Phys.*, 58, 1973, p. 2446.
(8) Y. ELLINGER, R. SUBRA, B. LEVY, P. MILLIE et G. BERTHIER, *J. Chem. Phys.*, 62, 1975, p. 10.
(9) J. MARUANI, *Mol. Phys.* (à paraître en 1975).
(10) M. IWASAKI, *Mol. Phys.*, 20, 1971, p. 503.
(11) K. S. CHEN, P. J. KRUSIC, P. MEAKIN et J. K. KOCHI, *J. Phys. Chem.*, 78, 1974, p. 2014.
(12) H. VEILLARD et B. REES, *Chem. Phys. Lett.*, 8, 1971, p. 267.
(13) J. MARUANI, A. HERNANDEZ-LAGUNA et Y. G. SMEYERS, *J. Chem. Phys.* (à paraître en 1975).

Centre de Mécanique ondulatoire appliquée
du Centre National
de la Recherche Scientifique,
23, *rue du Maroc,*
75019 *Paris.*

CHIMIE DE COORDINATION. — *Synthèses et analyses de nouveaux sels du niobium* V : *les niobates de tétraméthylammonium et de tétraéthylammonium.* Note (*) de Mme **Saliha Si Larbi** et M. **Bernard Spinner,** présentée par M. Georges Champetier.

Deux nouveaux dodécaniobates ont été caractérisés. Leur intérêt est double : ce sont les premiers sels de cet élément solubles à la fois en milieu aqueux et non aqueux; leurs solutions dans l'eau restent limpides après acidification jusqu'à pH 6 à 5, alors que la limite est de 9 quand les cations sont des alcalins.

Les degrés de condensation 1, 4, 6 et 12 des isopolyanions du niobium V ont été déterminés tant à partir des synthèses par voie aqueuse [sels de sodium ([1]), de potassium ([2]) et ([3]) et d'ammonium ([4])], que par des études en solution aqueuse [potentiométrie [([4] *a*), ([6])], ultracentrifugation ([7]) et spectroscopie Raman ([8])]. Une seule structure a été déterminée par diffraction X, il s'agit du niobate $K_7HNb_6O_{19}$, 12 H_2O de rapport R = 7/6 ([9]).

La substitution du cation alcalin par un cation volumineux (cation tétraalkylammonium, alkyl = méthyl, éthyl..., trialkylammonium) a conduit, dans le cas des isopolyanions du molybdène VI et du tungstène VI, à des sels de degrés de condensation soit identiques mais d'acidités différentes de ceux des alcalins, soit à des nouveaux degrés de condensation [([10]), ([11]), ([12])].

Dans le cas du niobium V, la substitution de OR dans les esters $Nb(OR)_5$, ($R = C_2H_5$ par exemple) a permis la synthèse de niobates de pyridine, d'hexaméthylènetétramine et de pipéridine ([5]) : ces sels ne sont pas purs, car ils ne sont pas exempts de traces de solvants.

Nous avons préféré une nouvelle méthode de synthèse qui nous a conduits à deux niobates de rapports R différents suivant la nature du cation tétraméthyl (éthyl) ammonium.

1. Préparation et analyses. — De l'hémipentoxyde de niobium V rendu préalablement réactif (contenant 80 % d'eau) est solubilisé dans l'hydroxyde $N(CH_3)_4OH$ ou $N(C_2H_5)_4OH$ en solution à 10 % dans des proportions voisines de deux moles de base par Nb_2O_5; un reflux durant 4 à 5 jours est nécessaire pour obtenir une solution limpide. Après évaporation au bain-marie, l'huile obtenue cristallise très lentement au dessicateur en présence de H_2SO_4 sous forme d'une poudre microcristalline blanche; les traces de base sont éliminées par recristallisation dans le méthanol.

Leurs formules stoechiométriques :

$$2[(N(CH_3)_4)_2O],\quad 3Nb_2O_5,\quad 15H_2O$$

et

$$5[(N(C_2H_5)_4)_2O],\quad 6Nb_2O_5,\quad 11H_2O$$

peuvent être interprétées comme celles de niobates hexacondensés :

$$[N(CH_3)_4]_4H_4Nb_6O_{19},\quad 13H_2O \qquad \text{et} \qquad [N(C_2H_5)_4]_5H_3Nb_6O_{19},\quad 4H_2O,$$

ou de niobates dodécacondensés :

$$[N(CH_3)_4]_8H_4Nb_{12}O_{36},\quad 28H_2O \qquad \text{et} \qquad [N(C_2H_5)_4]_{10}H_2Nb_{12}O_{36},\quad 10H_2O.$$

Les ions correspondant à ces deux types de condensation ont été mis en évidence en solution [(3), (13), (14)]. Les condensations 6 et 12 sont donc possibles pour ces sels.

Leurs analyses thermiques (thermogravimétrie et analyse thermique différentielle) ne permettent pas de caractériser des espèces stables obtenues par décomposition thermique : les pics d'ATD endothermiques (à 180, 260 et 420°C) ne correspondent pas à des paliers nets de la courbe d'ATG. Le pic endothermique observé à 520°C est relatif à une recristallisation de Nb_2O_5.

2. Diffraction des rayons X. — Ces niobates présentent des clichés de diffraction différents de ceux des niobates alcalins actuellement connus. Les valeurs des distances interréticulaires ont été reproduites dans le tableau, avec leurs intensités relatives.

Tableau

	Niobate de tétraméthyl ammonium		Niobate de tétraéthyl ammonium	
N°	Intensité	d (Å)	Intensité	d (Å)
1	F	12,43	TF	12,26
2	TF	12,0	TF	11,25
3	TF	9,88	TF	10,15
4	TF	9,81	F	9,50
5	f	8,33	F	8,92
6	tf	7,82	F	8,49
7	tf	7,75	F	8,03
8	f	7,62	F	7,89
9	f	7,36	F	7,88
10	tf	5,53	TF	7,25
11	tf	5,46	tf	7,24
12	tf	5,21	f	6,55
13	tf	4,14	f	6,18
14	tf	4,03	f	5,67
15	tf	4,00	m	5,36
16	f	3,91	tf	5,03
17	tf	3,84	tf	4,76
18	F	3,71	m	4,45
19	F	3,50	tf	4,37
20	f	3,47	m	4,22
21	f	3,33	f	4,12
22	f	3,18	f	4,03
23	f	3,08	F	3,96
24	f	3,05	m	3,91
25	f	3,03	TF	3,79

3. Spectres infrarouges. — Les spectres infrarouges ont été réalisés sur « Perkin-Elmer » 577.

Les bandes (cm^{-1}) attribuées aux cations tétraméthyl et tétraéthyl ammonium sont respectivement : 3 010 (F), 2 960-2 940 (bande large), 1 490 (TF), 1 406 (TF), 1 400 (épaulement), 1 290 (épaulement faible), 972 (épaulement), 957 (TF), 949 (TF), 920 (épaulement), 470 (faible) et 455 (épaulement) d'une part; 2 990 (F), 1 490 (F) 1 310 (épaulement), 1 172 (TF), 785 (épaulement) d'autre part. Elles correspondent à celles fournies par la littérature (15).

Nous attribuons les bandes 3 420 (large), 1 660 (large), 1 120 (large), 1 008 (moyenne) du niobate de tétraméthylammonium, 3 400 (large), 1 650-1 630 (large), 1 125 (large) et 1 002 (moyenne) du niobate de tétraéthyl ammonium aux vibrations O_t-H, H_2O O_p-H et O_t-H.

Les bandes caractéristiques de la condensation 12 se trouvent dans les spectres de nos deux sels à des positions voisines de celles indiquées par Muller (1) : 874 (F), 820 (F), 703 (TF), 545 (F), 505 (F) et 400 (moyenne).

En réalité, les spectres des hexaniobates et des docécaniobates sont voisins et ne se différencient que par des bandes faiblement résolues [comparer avec (2) et (4)].

Aussi, avons-nous tenu à confirmer les formules

$$[N(CH_3)_4]_8H_4Nb_{12}O_{36}, \quad 28\,H_2O \qquad \text{et} \qquad [N(C_2H_5)_4]_{10}H_2Nb_{12}O_{36}, \quad 10\,H_2O$$

par une étude en solution qui se révèle d'ailleurs très intéressante (16) : à cause de leur solubilité, il est possible d'atteindre des pH beaucoup plus acides qu'avec des niobates alcalins.

L'autre intérêt, tout aussi important, de la synthèse de ces deux sels est que ce sont les premiers niobates très solubles à la fois dans l'eau et les principaux solvants non aqueux comme le méthanol, l'éthanol, le benzène, l'acétone, l'éther, le chloroforme et l'acétonitrile.

(*) Séance du 6 octobre 1975.

(1) M. Muller, *Rev. Chim. minér.*, 7, 1970, p. 359.
(2) J. E. Guerchais et R. Rohmer, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 317.
(3) B. Spinner, *Rev. Chim. minér.*, 5, 1968, p. 839.
(4) (*a*) A. Goiffon, R. Granger, C. Bockel et B. Spinner, *Rev. Chim. minér.*, 10, 1973, p. 487; (*b*) J. E. Guerchais et B. Spinner, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 57.
(5) K. Jahr et J. Fuchs, *Angew. Chem.*, 11, 1963, p. 2472.
(6) G. Newmann, *Acta Chem. Scand.*, 18, 1964, p. 278.
(7) J. Aveston, H. Aveston et J. S. Johson, *Inorg. Chem.*, 3, 1964, p. 735.
(8) A. Goiffon et B. Spinner, *Rev. Chim. minér.*, 11, 1974, p. 272.
(9) I. Lindqvist, *Arkiv Kem.*, 5, 1952, p. 247.
(10) J. Fuchs, I. Knopnordel et I. Brudgan, *Z. Naturf.*, 29 b, 1974, p. 473.
(11) J. Fuchs, *Z. Naturf.*, 28 *b*, 1973, p. 383.
(12) J. Fuchs et K. H. Jahr, *Z. Naturf.*, 23 *b*, 1968, p. 1380.
(13) N. Kheddar et B. Spinner, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 4284.
(14) N. Kheddar et B. Spinner, *Rev. Chim. minér.*, 8, 1971, p. 777.
(15) P. G. Gottger et A. L. Geddes, *Spectro. Chem. Acta*, 21, 1965, p. 71.
(16) S. Si Larbi et B. Spinner, *Rev. Chim. minér.*, 1975 (à paraître).

Département de Chimie
de la Faculté des Sciences d'Alger,
2, rue Mourad-Didouche,
Algérie.

CHIMIE MINÉRALE. — *Élaboration du pyrophosphate de manganèse par réaction de double décomposition.* Note (*) de MM. **Bernard Durand, Jacques M. Pâris** et **Paul Poix**, présentée par M. Georges Champetier.

Le pyrophosphate de manganèse a été préparé par réaction de double décomposition, à 500°C pendant 48 h, entre le pyrophosphate de sodium et l'eutectique fondu $MnCl_2-2\,KCl$. Il a été caractérisé par analyses chimique, magnétique et radiocristallographique.

1. INTRODUCTION. – Le pyrophosphate de manganèse $Mn_2P_2O_7$ est généralement préparé par pyrolyse à l'air du phosphate ammoniaco-manganeux monohydraté $MnNH_4PO_4$, H_2O selon :

$$2\,MnNH_4PO_4,\ H_2O \rightarrow Mn_2P_2O_7+2\,NH_3+3\,H_2O.$$

Il importe de souligner, comme l'ont montré Étienne et Boulle [1], que la formation de phases amorphes de composition complexe (présence d'anions mono, di, tri et polyphosphoriques) précède la cristallisation du pyrophosphate. Il s'agit d'un phénomène tout à fait général qui est observé non seulement au cours de la pyrolyse des phosphates ammoniaco-métalliques, mais également lors de celle des hydrogénophosphates $Me^{II}HPO_4$ et des pyrophosphates hydratés $Me^{II}_2P_2O_7$, $_nH_2O$, composés caractérisés par un rapport $Me^{II}O/P_2O_5 = 2$.

L'apparition inévitable de ces produits intermédiaires, leur transformation souvent incomplète en pyrophosphate, constituent autant de difficultés dans l'élaboration de pyrophosphates purs de métaux bivalents. Dans la présente Note, nous proposons une méthode différente qui permet de s'affranchir de ces inconvénients.

2. DESCRIPTION DE LA MÉTHODE. — 2.1. *Principe.* — La synthèse du pyrophosphate $Mn_2P_2O_7$ est réalisée par réaction de double décomposition entre un sel de manganèse fondu (eutectique $MnCl_2-2\,KCl$, P.F. 420°C) et le pyrophosphate de sodium solide.

Une telle transformation peut être schématisée ainsi :

$$2(MnCl_2-2\,KCl)+Na_4P_2O_7 \rightarrow Mn_2P_2O_7+4\,KCl+4\,NaCl.$$

2.2. *Mode opératoire.* – Le pyrophosphate de sodium est obtenu par déshydratation à 400°C pendant 12 h du phosphate disodique Na_2HPO_4, 2 H_2O (produit « Merck » K 6580), selon :

$$2\,Na_2HPO_4,\ 2\,H_2O \rightarrow Na_4P_2O_7+5\,H_2O.$$

Selon Porthault [2] une telle méthode conduit à un pyrophosphate tétrasodique à 99,5 % de pureté; aucune impureté n'est décelable par analyse chromatographique ou potentiométrique.

Le sel de manganèse de composition eutectique ($MnCl_2-2\,KCl$) est préparé à partir de chlorure de potassium (KCl « Prolabo R.P. ») et de chlorure de manganèse ($MnCl_2$, 4 H_2O « Prolabo Normapur »). Ces deux sels mélangés en proportions convenables sont portés à 150°C à l'étuve pour éliminer la majeure partie de l'eau. Bien que l'analyse radiocristallographique ne permette pas de déceler la présence d'oxyde de manganèse après un tel

traitement, il nous a semblé préférable de terminer la déshydratation par chauffage sous courant d'acide chlorhydrique gazeux à une température légèrement inférieure au point de fusion du mélange eutectique.

Le pyrophosphate $Na_4P_2O_7$ et le sel de manganèse de composition eutectique $MnCl_2-2\,KCl$ sont mélangés par broyage au mortier d'agathe en évitant au maximum la réhydratation du sel. Les proportions sont calculées de façon à disposer d'un net excès de combinaison saline de manganèse par rapport au pyrophosphate (quatre fois la quantité stœchiométrique) afin de favoriser la réaction.

Le mélange réactionnel est introduit dans une ampoule en verre « pyrex » puis porté à 300°C sous vide de 10^{-2} à 10^{-3} Torr pendant 1 à 2 h dans le but d'éliminer les faibles quantités d'eau absorbée au cours du broyage. Le tube est ensuite scellé puis porté à 500°C et maintenu à cette température pendant 48 h.

Après refroidissement le solide résultant de la réaction de double décomposition est traité par de l'eau distillée afin de dissoudre le sel de manganèse excédentaire et les sels alcalins formés, filtré puis séché à l'étuve.

3. Caractéristiques du pyrophosphate de manganèse obtenu. — 3.1. *Analyse chimique.* – Le phosphore a été dosé par gravimétrie du pyrophosphate de magnésium. Le pyrophosphate de manganèse est hydrolysé en milieu acide, afin de transformer les ions pyrophosphate en ions orthophosphate; le phosphate ammoniaco-magnésien est ensuite précipité par addition de chlorure de magnésium et de chlorure d'ammonium après avoir complexé les ions Mn^{2+} par des ions citrate. Le précipité est enfin calciné à 650°C pour aboutir au pyrophosphate de magnésium.

Le manganèse a été dosé par la méthode potentiométrique de Lingane et Karplus (3). Les ions Mn^{2+} sont oxydés en ions Mn^{3+} par le permanganate de potassium en milieu pyrophosphate selon

$$4\,Mn^{2+}+MnO_4^-+15\,H_2P_2O_7^{2-}+8\,H^+ \rightarrow 5\,Mn(H_2P_2O_7)_3^{3-}+4\,H_2O$$

Résultats d'analyse : calculé %, Mn 38,72; P 21,82; trouvé Mn 38,65; P 21,90.

Tableau I

Valeurs calculées (*)		Valeurs observées		Valeurs calculées (*)		Valeurs observées	
h k l	*d* (Å)	*d* (Å)	I/I	*h k l*	*d* (Å)	*d* (Å)	I/I
1 1 0......	5,164	5,16	50	$\bar{1}$ 1 2......	2,178	2,17	91
0 0 1......	4,429	4,43	39	1 3 1......	2,169	2,16	25
0 2 0......	4,290	4,30	32	0 4 0......	2,145	2,14	38
1 1 1......	3,104	3,11	100	$\bar{2}$ 0 2......	2,078	2,08	35
0 2 1......	3,081	3,08	100	2 2 1......	2,069	2,07	55
2 1 0......	3,026	3,03	25	$\bar{3}$ 1 1......	2,049	2,06	68
$\bar{2}$ 0 1......	2,937	2,93	95	1 4 0......	2,036	2,04	36
1 3 0......	2,616	2,61	83	0 2 2......	1,968	1,97	29
2 2 0......	2,582	2,58	88	1 1 2......	1,931	1,93	58
2 0 1......	2,375	2,37	30	0 4 1......	1,917	1,92	5
0 0 2......	2,214	2,21	12	$\bar{2}$ 2 2......	1,849	1,85	40

(*) $a = 6,63$ Å; $b = 8,58$ Å; $c = 4,54$ Å; $\beta = 102,7°$.

Les valeurs de *d* ont été calculées à partir des paramètres publiés par Lukaszewicz et Smaskiewicz (4).

3.2. *Analyse radiocristallographique.* — L'identification a été réalisée à partir d'un diagramme Debye-Scherrer effectué par transmission. Nous avons utilisé un montage Seeman-Bohlin en travaillant avec la radiation K_α du chrome ($\lambda = 2{,}290$ Å). La chambre cylindrique présente une dispersion importante (42 mm/°). Les intensités ont été déterminées par enregistrement spectrophotométrique.

3.3. *Mesures magnétiques.* — Nous avons déterminé au moyen d'un magnétomètre vibrant de type Foner le coefficient d'aimantation moléculaire d'un échantillon E_1 de $Mn_2P_2O_7$ préparé par la méthode précédemment décrite. L'étalonnage du magnétomètre a été fait avec du nickel (99,99 % de pureté minimale) dont l'aimantation spécifique à 293 K vaut 55 u. e. m. c. g. s/g. La mesure a été faite à 17 700 Gs et à (293 ± 0,2) K. Dans le tableau II nous avons reporté également la valeur obtenue à partir d'un échantillon de $Mn_2P_2O_7$ préparé par pyrolyse du phosphate ammoniaco-manganeux hydraté (échantillon E_2) [1] et celle calculée d'après les données bibliographiques (E_3).

TABLEAU II

E_1	$(101{,}39 \pm 0{,}20).10^{-6}$	u. e. m. c. g. s/g.	
E_2	$(101{,}65 \pm 0{,}20).10^{-6}$	»	
Moyenne	$(101{,}52 \pm 0{,}13).10^{-6}$	»	
E_3	$(101{,}96 \pm 0{,}20).10^{-6}$	»	[5]

L'accord entre les échantillons issus de deux méthodes de préparation est donc parfait compte tenu de l'erreur expérimentale.

4. CONCLUSIONS. — Les divers contrôles tant chimiques que physiques permettent d'affirmer que la méthode de double décomposition décrite ci-dessus conduit à des échantillons rigoureusement identiques à ceux obtenus par pyrolyse du phosphate ammoniaco-manganeux hydraté. Ce travail montre donc qu'il existe une méthode de préparation simple et précise de $Mn_2P_2O_7$, méthode qui, ultérieurement pourra servir de référence à la synthèse de grande quantité d'un étalon de référence pour les mesures magnétiques.

(*) Séance du 10 novembre 1975.

[1] J. J. ÉTIENNE et A. BOULLE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 1805.
[2] M. PORTHAULT, *Thèse*, Lyon, n° ordre 285, 1962, p. 49.
[3] J. J. LINGANE et R. KARPLUS, *Industrial and Engineering Chem. Anal. Ed.*, 18, (3), 1946, p. 191-194.
[4] K. LUKASZEWICZ et R. SMASKIEWICZ, *Roczniki Chem.*, 35, 1961, p. 741-744.
[5] G. FOEX, C. J. GORTER et L. J. SMITS, *Tables de constantes sélectionnées. Diamagnétisme et paramagnétisme. Relaxation paramagnétique*, 1957, Masson et Cie éd.

B. D. et J. P. :
Laboratoire de Chimie minérale,
U.E.R. de Chimie-Biochimie,
Université de Lyon I,
43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69621 *Villeurbanne;*

P. P. :
E.R. 83 *du C.N.R.S.,*
Laboratoire de Chimie minérale,
Faculté des Sciences d'Orsay,
91405 *Orsay.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Le milieu superacide : pentafluorure d'antimoine-fluorure d'hydrogène. Existence du cation* $H_3F_2^+$. Note (*) de MM. **Bernard Bonnet**, **Claude Belin**, Mme **Jacqueline Potier** et M. **Guy Mascherpa**, présentée par M. Gaston Charlot.

L'étude par analyse thermique du système SbF_5-HF a permis de confirmer l'existence des composés à stœchiométries HF : SbF_5 suivantes 2 : 1 et 3 : 2, mais aussi de mettre en évidence l'existence des composés inédits 1 : 1, 3 : 1, 4 : 1, 6 : 1 et 9 : 1. Les spectres infrarouges de quelques uns d'entre eux sont présentés et discutés en fonction de la présence de liaisons hydrogène et des ions H_2F^+, $H_3F_2^+$, SbF_6^-, $Sb_2F_{11}^-$ et Sb_3F_{16}.

La recherche de solvants mixtes très acides en vue de réactions mettant en jeu le proton (alkylation, polymérisation, isomérisation...) a amené de nombreux chercheurs à étudier des milieux superacides associant à un acide fort de Brönsted un acide de Lewis. Des études récentes ont montré que les plus acides sont les milieux HSO_3F-SbF_5 et HF-SbF_5; citons en particulier les travaux de Gillespie et coll. ([1]) et de Olah et Commeyras ([2]). La haute conductivité du milieu acide fluorhydrique-pentafluorure d'antimoine est expliquée par la présence dans la solution, de l'ion fluoronium FH_2^+, acide conjugué du fluorure d'hydrogène.

Récemment Huong et coll. ([3]) ont pu caractériser cet ion par spectroscopie infrarouge dans le composé 2 HF.SbF_5. Cependant ce composé n'a pas été mis en évidence par Ezhov ([4]) lors de l'étude des équilibres liquide-solide dans ce binaire, où seuls les composés 3 HF.2 SbF_5 et 5 HF.SbF_5 sont caractérisés. Par ailleurs, alors que ce travail était en cours, Christe et coll. ([5]) ont fortement mis en doute les résultats de Huong.

Il a donc paru intéressant de reprendre l'étude de ce système par analyse thermique à l'échauffement afin de rechercher les composés susceptibles de se former et d'en préciser la nature.

ÉQUILIBRE LIQUIDE-SOLIDE. — *Résultats expérimentaux.* — La figure 1 reproduit l'ensemble de nos résultats. Entre 100 et 20 % en mole de SbF_5, les courbes de liquidus et les diagrammes des effets thermiques de Tammann indiquent sans ambiguïté, outre l'existence du composé SbF_5.2HF étudié par Huong ([3]), celle de quatre composés :

— HF.SbF_5	fusion à limite de congruence	(tf = — 17,0 ± 0,2°C);
— 3 HF.2 SbF_5	fusion congruente	(tf = — 10,6 ± 0,2°C);
— 3 HF.SbF_5	fusion non congruente	(t = — 31,9 ± 0,4°C);
	transformation de l'état solide	(t = — 33,5 ± 0,5°C);
— 4 HF.SbF_5	fusion non congruente	(t = — 60,4 ± 0,4°C).

Dans le domaine de 0 à 20 % en mole de SbF_5, le diagramme est plus complexe du fait de l'existence d'équilibres métastables. Il semble cependant que l'on puisse déceler un composé métastable 6 HF.SbF_5 à fusion congruente (tf = — 76,0 ± 0,5°C) et un composé stable : 9 HF.SbF_5 à fusion congruente (tf = — 74,8 ± 0,5°C). Le composé 5 HF.SbF_5 signalé par Ezhov ([4]) n'existe pas.

Trois eutexies stables ainsi que deux eutexies métastables ont été identifiées.

Traitements thermiques. — Les traitements thermiques mis en œuvre varient fortement selon le domaine de concentration étudié.

a. Dans le domaine 40 à 100 % en mole de SbF_5, les solutions conduisent généralement à la formation de verres. La devitrification sans précaution favorise les équilibres métastables. Des recuits prolongés à une température de — 20°C sont alors nécessaires à la formation des phases stables parfaitement cristallisées.

b. Par contre, aucun problème de cristallisation n'est apparu lors de l'étude du domaine de concentration compris entre 40 et 20 % en mole de SbF_5. Les échantillons sont toujours obtenus parfaitement cristallisés.

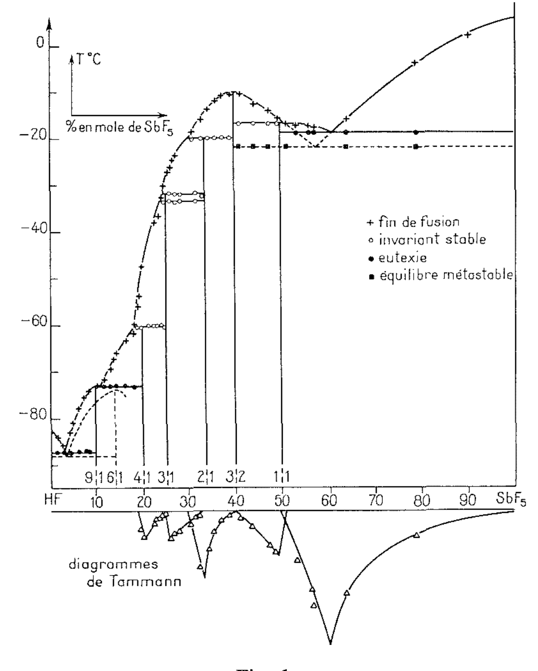


Fig. 1

c. L'étude du domaine de 0 à 20 % montre la coexistence de plusieurs équilibres. Des recuits prolongés et des trempes successives ont permis de préciser l'équilibre stable.

Spectroscopie de vibration infrarouge dans l'état solide. — Les différents composés mis en évidence par ATD ont été étudiés par spectroscopie infrarouge. Nous présentons ici (*fig.* 2) seulement les spectres obtenus pour les composés 3 : 1, 3 : 2 et 1 : 1 après traitements thermiques.

Le spectre du composé 2 : 1 est analogue à celui présenté par Huong et coll. ([3]) et nous retrouvons les fréquences caractéristiques des modes de vibration de l'ion FH_2^+. Ces résultats confirment donc l'existence de l'ion FH_2^+ mise en doute dans les travaux de Christe et coll. ([5]).

Dans le domaine 800-400 cm^{-1}, on observe pour le composé 3 : 1 une bande d'absorption large et intense caractéristique d'un anion SbF_6^- distordu. Par contre, dans le cas des

composés 3 : 2 et 1 : 1, la bande d'absorption correspondant aux vibrations de valence (Sb-F) est nettement plus complexe et la présence-d'une absorption relativement intense à 490 cm^{-1} suggère l'existence d'un pont Sb-F-Sb, donc d'un polyanion $Sb_2F_{11}^-$ ou $Sb_3F_{16}^-$ déjà signalés par R. J. Gillespie et coll. ([6]) et W. W. Wilson et coll. ([7]). Excepté pour le 2 : 1, on doit attendre pour les autres composés les modes de vibration d'un ion FH_2^+ complexé plus ou moins fortement par une ou plusieurs molécules de HF. Cette complexation peut conduire, soit à la formation d'un ion $F_2H_3^+$ centrosymétrique $(HF)\overset{+}{H}(FH)$ stable ([8]), soit à un ion $(FH_2)^+ \ldots FH$ asymétrique.

La présence d'une bande fine et intense à 1 625 cm^{-1} dans le spectre du composé 3 : 1, fréquence voisine de celle observée pour le composé 2 : 1 et attribuable à la vibration de déformation de FH_2^+, montre que cet ion est modérément complexé par HF, dont

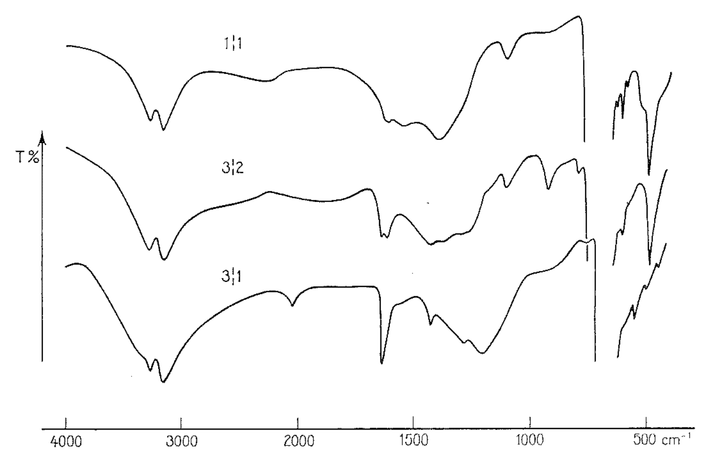


Fig. 2

le mode de libration apparaît sous la forme d'une bande d'absorption relativement large et intense; cette bande centrée vers 1 200 cm^{-1} glisse par deutériation dans un rapport isotopique de 1,20, assez comparable à ce qui est observé pour HF à l'état solide ([10]).

Dans la région des vibrations de valence apparaissent deux bandes d'intensité différente. Sur le spectre de l'homologue deutérié, ces bandes glissent par deutériation, mais avec inversion d'intensité. L'étude par deutériation partielle que nous avons entreprise permettra de donner une attribution définitive dans ce domaine. Toutefois, du fait de l'élargissement de ces bandes qui confirment la présence d'une liaison hydrogène relativement faible (FH...F), on ne peut pas observer la vibration de l'entité FH complexée. Le spectre du composé 3 : 1 est donc caractéristique de la complexation d'un ion FH_2^+ par une molécule de HF.

Dans le cas du composé 1 : 1, on observe l'affaiblissement de la bande de déformation de FH_2^+ vers 1 630 cm^{-1} et l'apparition d'une bande large intense centrée vers 1 550 cm^{-1} analogue à celle observée pour les ions hydrogénodifluorure ([9]) et caractéristique d'une liaison hydrogène F-H-F courte. En outre, à 1 400 et 1 260 cm^{-1} sont observés les modes de déformation que l'on peut attendre dans le cas d'un ion $F_2H_3^+$ faisant intervenir une

liaison FHF courte. On n'observe pas ici l'élargissement des bandes de vibration de valence. Ces résultats sont donc compatibles avec l'existence d'un ion symétrique $F_2H_3^+$. Le composé 1 : 1 serait $F_2H_3^+$ $Sb_3F_{16}^-$.

Le spectre du composé 3 : 2 apparaît intermédiaire entre ceux des composés 3 : 1 et 1 : 1; il est caractérisé par une bande large et intense à 1 400 cm^{-1} suggérant la présence de l'ion $F_2H_3^+$. Toutefois, l'existence d'un doublet dans la région des vibrations de déformation ainsi que l'apparition d'une absorption dans la région des vibrations de valence, caractéristique de liaisons hydrogène faibles, semblent indiquer que cet ion est fortement engagé dans des intéractions secondaires. On peut cependant proposer pour le composé 3 : 2 l'écriture $H_3F_2^+$ $Sb_2F_{11}^-$.

Conclusion. — L'étude par ATD a permis de confirmer l'existence du composé 2 : 1 et de préciser la stœchiométrie de six nouveaux composés. Il n'a été donné ici qu'une partie de l'étude spectroscopique concernant les composés nouveaux 3 : 1, 3 : 2 et 1 : 1 en précisant l'existence d'un ion $F_2H_3^+$ faisant intervenir une liaison courte et les anions antagonistes SbF_6^-, $Sb_2F_{11}^-$ ou $Sb_3F_{16}^-$.

L'étude de tous les composés et les attributions définitives proposées à partir des spectres infrarouge et Raman des sels deutériés et partiellement deutériés seront données dans un mémoire ultérieur.

(*) Séance du 3 novembre 1975.

(1) R. J. Gillespie et K. C. Moss. *J. Chem. Soc.*, A, 1966, p. 1170.
(2) A. Commeyras et G. A. Olah, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 2929.
(3) M. Couzi, J. C. Cornut et P. V. Huong, *J. Chem. Phys.*, 56, n° 1, 1972, p. 426.
(4) V. K. Ezhov, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 17, n° 3, 1972, p. 345.
(5) K. O. Christie, C. J. Schack et R. D. Wilson, *Inorg. Chem.*, 14, n° 9, 1975, p. 2224.
(6) W. W. Wilson, J. R. Dalziel et F. Aubke, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 37, 1975, p. 665.
(7) J. Bacon, P. A. W. Dean et R. J. Gillespie, *Can. J. Chem.*, 48, 1970, p. 3413.
(8) G. H. F. Diercksen, W. Niessen et W. P. Kraemer, *Theor. Chem. Acta*, 31, n° 3, 1973, p. 205.
(9) J. J. Rush, L. W. Schroeder et A. J. Melveger, *J. Chem. Phys.*, 56, n° 6, 1972, p. 2793.
(10) J. S. Kittelberger et D. F. Hornigs, *J. Chem. Phys.*, 46, 1967, p. 3099.

Laboratoire des Acides minéraux,
associé au C.N.R.S., n° 79,
Université des Sciences et Techniques
du Languedoc,
34060 *Montpellier Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Alcoylation radicalaire de cétones bicyclo* (3.1.1) *heptaniques.* Note (*) de MM. **Michel Chatzopoulos, Bernard Boinon** et **Jean-Pierre Montheard,** présentée par M. Georges Champetier.

L'alcoylation radicalaire de cétones bicyclo [3.1.1] heptaniques dérivées de l'α ou β pinène s'effectue sans ouverture du pont cyclobutanique. Les radicaux formés en α ou β du système bicyclique sont stabilisés par la présence d'un groupe carbonyle qui limite ainsi les transpositions.

La presque totalité des réactions radicalaires effectuées sur le β pinène (I) ou ses dérivés s'accompagne d'une ouverture du système bicyclique en dérivés monocycliques; ces réactions peuvent être des additions ou des cyclisations [1]. Une seule exception a été observée lors de l'addition radicalaire de dérivés soufrés [2] qui ne provoque pas de modification du squelette hydrocarboné.

I + A$^{\bullet}$ ⟶ CH_2A ⟶ CH_2A

Afin d'étudier les facteurs de stabilité des radicaux de cette série (position sur le cycle, influence des substituants) l'alcoylation radicalaire de cétones a été entreprise.

En effet, en présence de radicaux libres issus de la décomposition d'un peroxyde, il y a arrachement d'un hydrogène en α de la fonction cétone avec création d'un radical susceptible de réagir sur des doubles liaisons [3].

Quatre cétones dérivées de l'α ou β pinène ont été alcoylées par des alcènes vinyliques : les radicaux intermédiaires étant formés soit sur le carbone 2 en α du pont gem-diméthylé soit sur le carbone 3 en β du cyclobutane.

1° Alcoylation de la nopinone II (R = H) et de la cisverbanone II ($R = CH_3$). — Par réaction d'un excès de nopinone (0,2 mole) sur l'hexène-1 (0,02 mole) en présence de peroxyde de diterbutyle et après 6 h de chauffage à 150°C dans un autoclave, on obtient la *trans n* hexyl-3 nopinone III ($R' = n$-C_4H_9).

II + $CH_2{=}CH{-}R'$ ⟶ III ($CH_2{-}CH_2{-}R'$, R)

IV (N, R) + $Br{-}(CH_2)_5{-}CH_3$ ⟶ III

$R' = nC_4H_9$, $n(CH_2)_8{-}COOCH_3$

Cette cétone est identifiée par comparaison avec un échantillon préparé par alcoylation ionique de l'énamine de la nopinone IV (R = H) avec le bromo-1 hexyle. Cette fixation

du groupe hexyle s'effectuant en trans par rapport au pont-gem-diméthylé dans la réaction ionique, on confirme ainsi l'identité de la cétone III. (Temps de rétention égaux en chromatographie en phase gazeuse, superposition des spectres infrarouge RMN et de masse des cétones obtenues par les deux procédés.)

Dans les mêmes conditions expérimentales on peut fixer l'undecène-10 oate de méthyle sur la cisverbanone II ($R = CH_3$, méthyle en *cis* par rapport au pont gem-diméthylé) ou sur la nopinone II (R = H) sans que le radical intermédiaire subisse un réarrangement. Cette stabilité est mise en évidence par spectroscopie infrarouge et de RMN où n'apparaissent ni carbonyles conjugués à une double liaison ni protons éthyléniques.

2° Alcoylation de l'isonopinone V (R = H) et de l'isopinocamphone VII. — Dans le cas de ces deux cétones, l'arrachement d'un hydrogène aboutit à la formation d'un radical en α du pont gem-diméthylé.

V + $CH_2=CH-R'$ ⟶ VI (CH_2-CH_2-R', R)

(*a*) Avec l'isonopinone V (R = H), l'addition radicalaire de l'undecène-10 oate de méthyle s'effectue sans ouverture du cyclobutane, le cétoester VI ne possédant aucun proton éthylénique décelable en RMN.

(*b*) Avec l'isopinocamphone VII (méthyle en *cis* par rapport au pont gem-diméthylé) la fixation d'un alcène peut conduire a plusieurs produits d'alcoylation soit par formation d'un radical secondaire soit par formation d'un radical tertiaire.

VII (CH_3) + ⟶ VIII (CH_3, CH_2-CH_2R') ⟶ (CH–φ, CH_2-CH_2R')

Le mélange réactionnel obtenu après 6 h de chauffage à 150°C indique en spectroscopie deux vibrations carbonyles vers 1 710 et 1 680 cm^{-1}, tandis que le chromatogramme en phase gazeuse révèle deux pics principaux dans le rapport 10/1. Après purification sur colonne d'alumine on isole la cétone VIII ($R' = n\text{-}C_4H_9$, $n\text{-}C_{10}H_{21}$) qui résulte d'un arrachement d'hydrogène avec formation d'un radical tertiaire.

La cétone VIII ($R' = n\text{-}C_4H_9$) est identifiée au moyen des données spectrales suivantes :

Le spectre infrarouge indique un carbonyle vers 1 710 cm^{-1} tandis que le spectre de RMN ne présente pas de proton éthylénique; de plus le spectre de masse présente un pic de masse à M-42 compatible avec l'existence d'un fragment $-CH_2-CO-$; ce fragment se retrouve dans les spectres de masse des cétones non alcoylées [nopinone VI (R = H) *cis* verbanone].

Enfin la réaction d'aldolisation avec le benzaldéhyde précédemment effectuée sur l'isopinocamphone (4) conduit à la benzylidène-4 *n* hexyl-2 pinocamphone qui démontre de façon certaine l'existence d'un CH_2 en α du CO.

[$É_{0,5} = 170°$, RMN protons aromatiques à $7{,}3.10^{-6}$ (multiplet) H éthylénique (singulet) $4{,}6.10^{-6}$. Infrarouge (liquide) C = 0 1 695 cm^{-1}.]

En conclusion, et contrairement aux réactions d'addition radicalaire sur les α ou β pinènes dont dérivent les cétones étudiées, la majeure partie des radicaux formés ne subit pas ou peu de réarrangement, le groupe carbonyle en α du radical pouvant jouer un rôle stabilisateur.

CARACTÉRISTIQUES SPECTRALES DES CÉTONES ALCOYLÉES.

1° Nopinone alcoylée par l'hexène-1 III (R = H R′ = n-C_4H_9). Infrarouge (liquide) 1 710 cm^{-1} (C=O). RMN quatre pics méthyles vers 0,9 et $1{,}3.10^{-6}$. Spectre de masse M/e = 222, 179, 151, 138.

2° Nopinone alcoylée par l'undecène-10 oate de méthyle III. [R = H, R′ = n $(CH_2)_8-COOCH_3$]. Infrarouge (liquide) 1 745 et 1 710 cm^{-1} (C=O). RMN pics méthyles 0,85, $1{,}3.10^{-6}$ pic OCH_3 $3{,}16.10^{-6}$. Spectre de masse M/e = 336, 305, 151, 138, 74.

3° *Cis* verbanone alcoylée par l'undecène-10 oate de méthyle III. [R CH_3, R′ = n-$(CH_2)_8-COOCH_3$]. Infrarouge (liquide) 1 740 et 1 710 cm^{-1}. RMN pics méthyles vers 1, $1{,}3.10^{-6}$ pic OCH_3 $3{,}6.10^{-6}$. Spectre de masse M/e = 350.

4° Isonopinone alcoylée par l'undecène-10 oate de méthyle VI. [R = H, R′ = n-$(CH_2)_8-COOCH_3$]. Infrarouge (liquide) 1 745 et 1 710 cm^{-1}. RMN pics méthyles 0,9 et $1{,}3.10^{-6}$ pic OCH_3 $3{,}6.10^{-6}$. Spectre de masse M/e = 336, 138.

5° Isopinocamphone alcoylée par l'hexène-1 VIII (R′ = n-C_4H_9). Infrarouge liquide 1 710 cm^{-1}. RMN pics méthyles vers $0{,}9{,}1{,}25.10^{-6}$. Spectre de masse M/e = 236, 194, 193, 179, 152.

6° Isopinocamphone alcoylée par le dodecène-1. VIII (R′ = n-$C_{10}H_{21}$). Infrarouge liquide 1 710 cm^{-1}. RMN pics méthyles vers $0{,}9{,}1{,}70.10^{-6}$. Spectre de masse M/e = 320, 278, 277, 249, 152.

(*) Séance du 13 octobre 1975.

(1) M. CHATZOPOULOS et J.-P. MONTHEARD, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 24.
(2) J. A. CLAISSE et D. I. DAVIES, *J. Chem. Soc.*, (c), 1970, p. 258.
(3) G. I. NIKISHIN, G. V. SOMOV et A. D. PETROV, *Izvest. Akad Nauk S.S.S.R.*, 1961, p. 2065.
(4) R. A. JONES et T. C. WEBB, *J. Chem. Soc.*, (c), 1971, p. 3926.

Laboratoire de Chimie organique,
U.E.R. de Sciences,
23, *rue du Docteur Paul-Michelon,*
42100 *Saint-Étienne.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses de thiénylpyrimidines et thiénylpyrazines.* Note (*)

de MM. **Jean Bourguignon, Jean-Michel Boucly, Jean-Claude Clinet** et **Guy Queguiner,** présentée par M. Georges Champetier.

Les (thiényl-2) et (thiényl-3)-5 pyrimidines sont synthétisées à partir de thiénylacétonitriles. Les (thiényl-2) et (thiényl-3) pyrazines ont été obtenues de deux manières différentes : par action des thiényllithiums sur la pyrazine ou par cyclisation de thiénylglyoxals.

Ces composés ont été soumis à la nitration et l'action du butyllithium.

Nous avons préparé et étudié les (thiényl-2) et (tliiényl-3)-5 pyrimidines **1**. Dans cette série, les thiényl-2 et thiényl-4 pyrimidines sont connues [(1), (2) et (3)].

Nous avons également synthétisé les (thiényl-2) et (thiényl-3) pyrazines **2**. Dans cette série, la méthyl-2 (thiényl-2)-3 pyrazine est déjà décrite (4).

1a 1b 2a 2b

Nota : dans tout ce qui suit, les lettres *a* et *b* correspondent respectivement au thiophène lié par le sommet 2 ou par le sommet 3.

I. SYNTHÈSE DES THIÉNYL-5 PYRIMIDINES. — Nous avons préparé ces composés en partant des thiényl-2 ou thiényl-3 acétonitriles (5) selon la méthode utilisée par W. H. Davies et H. A. Pigott en série benzénique (6).

Ces nitriles traités par le formamide en présence d'ammoniac conduisent aux amino-4 thiényl pyrimidines **3**. Par action de l'acide chlorhydrique aqueux, on obtient les hydroxy-4 thiényl pyrimidines **4**. En faisant réagir $POCl_3$ on passe aux dérivés chlorés **5** dont la réduction catalytique par l'hydrogène permet d'obtenir les bihétérocycles **1**.

CH_2CN — $HCONH_2$ / NH_3 → 3 (a ou b) — HCl/H_2O → 4 (a ou b) — $POCl_3$ → 5 (a ou b) — H_2 / Pd/C → 1 (a ou b)

Nous avons obtenu les résultats suivants :

3 *a* : F 180°C, cristaux jaunes, Rdt 42 %; **3** *b* : F 190°C, cristaux jaunes, Rdt 50 %; **4** *a* : F 230°C, cristaux jaunes, Rdt 67 %; **4** *b* : F 208°C, cristaux jaunes, Rdt 56 %; **5** *a* : F 55°C, cristaux blancs, Rdt 54 %; **5** *b* : F 65°C, cristaux blancs, Rdt 46 %; **1** *a* : F 76°C, cristaux blancs, Rdt 52 %; **1** *b* : F 100°C, cristaux blancs, Rdt 61 %.

Spectres de RMN (DMSO, d_6 sert de référence interne, $\delta . 10^6$) :

3 *a* : thiophène, H_3 4,77 (quad); H_4 4,62 (quad); H_5 5,06 (quad); pyrimidine, H_2 5,83 (sing); H_6 5,62 (sing); NH_2 4,20.

3 *b* : thiophène, H_2 et H_4 massif centré à 5,12; H_5 4,77 (quad); pyrimidine, H_2 5,82 (sing); H_6 5,61 (sing); NH_2 4,03.

4 *a* : thiophène, H_3 5,22 (quad); H_4 4,55 (quad); H_5 5,03 (quad); pyrimidine, H_2 6,00 (sing); H_6 5,63 (sing); OH massif à 12,75.

4 *b* : thiophène, H_2 5,73 (quad); H_4 et H_5 massif centré à 5,08; pyrimidine, H_2 5,90 (sing); H_6 5,60 (sing); OH massif à 12,85.

5 *a* : thiophène, H_3 5,43 (quad); H_4 5,63 (quad); H_5 5,16 (quad); pyrimidine, H_2 6,31 (sing); H_6 6,12 (sing).

5 *b* : thiophène, H_2 5,43 (quad); H_4 4,93 (quad); H_5 5,17 (quad); pyrimidine, H_2 et H_6 deux singulets à 6,40 et 6,45.

1 *a* : thiophène, H_3 et H_5 massif centré à 5,18; H_4 4,66 (quad); pyrimidine, H_2, H_4 et H_6 6,52 (sing).

1 *b* : thiophène, H_2 5,60 (quad); H_4 et H_5 massif centré à 5,15; pyrimidine, H_2 6,51 (sing); H_4 et H_6 6,58 (sing).

RMN ($CDCl_3$, $\delta . 10^6$/TMS) :

1 *a* : thiophène, H_3 et H_5 massif complexe centré à 7,44; H_4 7,14 (quad); pyrimidine, H_2 9,11 (sing); H_4 et H_6 8,93 (sing).

1 *b* : thiophène, H_2 7,58 (massif complexe); H_4 et H_5 massif complexe centré à 7,40; pyrimidine, H_2 9,12 (sing); H_4 et H_6 8,93 (sing).

La mononitration des thiényl pyrimidines effectuée par le mélange H_2SO_4/HNO_3 à 0°C selon la méthode de Gronowitz [1] conduit aux résultats indiqués par le schéma ci-dessous :

Les rendements globaux sont de 80 %.

6 *a* : F 143°C, cristaux jaunes; **6** *b* : F 172°C, cristaux jaunes; **7** : F 128°C, cristaux jaunes.

Spectres de RMN (DMSO, d_6) :

6 *a* : thiophène, H_3 5,30 (doub); H_4 5,68 (doub); pyrimidine, H_2, H_4 et H_6 6,71 (sing).

6 *b* : thiophène, H_2 6,08 (doub); H_4 6 (doub); pyrimidine, H_2 6,66 (sing); H_4 et H_6 6,76 (sing).

7 : thiophène, H_3 5,81 (doub); H_5 6,36 (doub); pyrimidine, H_2, H_4 et H_6 6,71 (sing).

Enfin par action du butyllithium, nous avons obtenu les produits d'addition sur la liaison-3.4 de la pyrimidine **8** dont l'oxydation par le ferricyanure de potassium conduit aux composés **9**.

RMN ($CDCl_3$, $\delta . 10^6$/TMS) :

8 *a* : thiophène, H_3, H_4 et H_5 massif compris entre 6,77 et 7,12 et H_2 de la dihydropyrimidine; dihydropyrimidine, H_3 7,51; H_4 massif centré à 4,55; H_6 6,65; CH_3 $(CH_2)_3$ – massif compris entre 0,7 et 1,8.

8 *b* : thiophène, H_2 et H_5 massif centré à 7,14 et H_2 de la dihydropyrimidine; H_4 6,93 (quad); dihydropyrimidine, H_3 et H_6 6,61; H_4 4,55; CH_3 $(CH_2)_3$ – massif compris entre 0,7 et 1,8.

9 *a* : thiophène, H_3 7,47 (quad); H_4 et H_5 massif centré à 7,12; pyrimidine, H_2 9,07; H_6 8,64; CH_2 du groupe butyle : 2,92 reste du groupe butyle massif compris entre 0,7 et 2,0.

9 *b* : thiophène, H_2 7,29; H_4 7,12; H_5 7,43; pyrimidine, H_2 9,03; H_6 8,53; CH_2 du groupe butyle 2,82 reste du groupe butyle massif compris entre 0,7 et 2,0.

II. Synthèse des thiénylpyrazines. — Nous avons obtenu ces composés par deux méthodes différentes. L'action des thiényl-2 (ou -3) lithiums sur la pyrazine conduit aux composés **2** avec des rendements de l'ordre de 15 %.

En série benzénique, la réaction analogue du phényl lithium sur la pyrazine conduit à la phényl pyrazine avec un rendement faible (7).

L'autre méthode utilise les thiényl glyoxals **10** comme produits de départ. On les obtient avec un rendement de 40 % en oxydant les acétyl thiophènes correspondants par SeO_2 (8). On condense ces glyoxals peu stables immédiatement avec l'éthylène diamine. Les produits

obtenus sont oxydés, sans être isolés, par l'oxygène de l'air en présence de potasse dans l'éthylène glycol ([4]). Rendements = 15 %.

10 *a* : E_1 60°C; **10** *b* : E_1 40°C. Infrarouge : C=O : 1 650 cm^{-1}. **2** *a* : F 97°C; **2** *b* : F 81°C.

RMN ($CDCl_3$, $\delta.10^6$/TMS) :

2 *a* : thiophène, H_3 7,65 (quad); H_4 7,10 (quad); H_5 7,45 (quad); pyrazine, H_3 8,85 (doub); H_5 8,34 (doub); H_6 8,45 (quad).

2 *b* : thiophène, H_2 7,95 (quad); H_4 7,65 (quad); H_5 7,35 (quad); pyrazine, H_3 8,88 (doub); H_5 8,36 (doub); H_6 8,48 (quad).

La mononitration des composés **2** *a* et **2** *b* réalisée dans les mêmes conditions que précédemment a conduit aux résultats suivants :

2a —($NO_2^{\oplus}$)→ 11a (80 %) + 12 (20 %)

L'isomère **2** *b* donne un seul composé nitré en β : **11** *b*

2b —($NO_2^{\oplus}$)→ 11b

Les caractéristiques des produits obtenus sont les suivantes :

11 *a* : F 145°C, cristaux jaunes; **11** *b* : F 131°C, cristaux jaunes; **12** : F 133°C, cristaux jaunes.

RMN ($CDCl_3$, $\delta.10^6$/TMS) :

11 *a* : thiophène, H_3 7,94 (doub); H_4 7,57 (doub); pyrazine, H_3 9,02; H_5 et H_6 8,57.

11 *b* : thiophène, H_2 8,18 (doub); H_4 8,49 (doub); pyrazine, H_3 8,94; H_5 8,58; H_6 8,68.

12 : thiophène, H_3 8,16 (doub); H_5 8,39 (doub); pyrazine, H_3 9,00; H_5 8,56; H_6 : 8,71.

(*) Séance du 27 octobre 1975.

([1]) S. Gronowitz et J. Böler, *Arkiv. för Kemi*, 28, 1967, p. 587.
([2]) J. Pankiewicz, B. Decroix et J. Morel, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 39.
([3]) R. M. Wagner et C. Jutz, *Chem. Ber.*, 104, 1971, p. 2975.
([4]) Y. Nakatani et Y. Yanatori, *Agr. Biol. Chem.*, 37, 1973, p. 1509.
([5]) F. F. Blicke et F. Leonard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 1934.
([6]) W. H. Davies et H. A. Pigott, *J. Chem. Soc.*, 1945, p. 347.
([7]) Klein et Spoerri (*a*) *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 1844; (*b*) *ibid.*, 73, 1951, p. 2949.
([8]) Kipnis et Ornfelt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 2734.

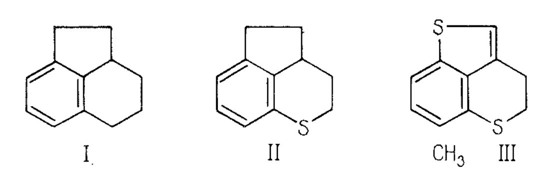
Laboratoire de Chimie organique,
Institut national supérieur
de Chimie industrielle de Rouen
et Institut scientifique de Haute Normandie,
76130 *Mont-Saint-Aignan.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse du céto-5 cyclopenténo (1, 2, 3-ed) thiachromanne.* Note (*) de MM. **Adolfo Ricci**, **Michel Dufour**, **Francois Perin** et **Pierre Jacquignon**, présentée par M. Georges Champetier.

Voie d'accès au céto-5 cyclopenténo (1.2.3-*e*, *d*) thiachromanne substance intermédiaire pour préparer l'analogue soufré du tétrahydro 2*a*.3.4.5 acénaphtène (tétraphtène).

Dès 1966 nous avons étudié la réactivité du tétraphtène (tétrahydro 2*a*.3.4.5 acénaphtène) **I** en particulier vis-à-vis de la réaction d'acétylation ([1]); puis en approfondissant le sujet nous avons été amenés à réviser certaines données de la littérature [([2]), ([3])].

Par ailleurs une partie de nos recherches étant axée sur la comparaison des différentes propriétés (physico-chimiques et réactionnelles) entre les hydrocarbures aromatiques homocycliques et leurs isostères soufrés nous avons voulu préparer l'analogue du tétraphtène porteur d'un atome de soufre dans un des cycles hydrogénés **II**. Une molécule méthylée possèdant deux atomes de soufre **III** a été préparée l'année dernière par l'un de nous ([4]). Dans le présent travail nous nous sommes attachés à obtenir la cétone **IX** dans les meilleures conditions afin d'accéder ultérieurement à l'hydrocarbure **II**.



D'ores et déjà nous décrivons une voie d'accès au céto-5 cyclopenténo (1.2.3-*e*, *d*) thiachromanne **IX**; toutefois les rendements restent faibles.

La synthèse que nous proposons se fait selon les cinq stades suivants :

A. Réaction de Reformatsky sur la thiachromannone-4 **IV** ce qui permet d'isoler l'*hydroxy*-4 *thiachromannyl*-4 *acétate d'éthyle* V.

B. Déshydratation thermique de **V** conduisant à deux isomères selon un processus décrit par ailleurs par Gruber ([5]) :

— le *thiochromannylidène*-4 *acétate d'éthyle* **VI** *a* (forme exo).

— et le Δ_3 *thiachromènyl*-4 *acétate d'éthyle* **VI** *b* (forme endo) dans les proportions respectives de 25 et 75 %.

C. Hydrogénation catalytique du mélange conduisant au *thiachromannyl*-4 *acétate d'éthyle* **VII**.

D. Saponification de **VII** en *acide thiachromannyl*-4 *acétique* **VIII** (R = OH).

E. Cyclisation de cet acide par diverses méthodes :

1° *via* le chlorure d'acide (**VIII**, R = Cl) :

(*a*) par le chlorure d'aluminium (une, deux ou trois moles),

(*b*) par le chlorure stannique (trois essais).

Ces expériences conduisent à une résinification.

2° (*a*) cyclisation par l'A.P.P. à diverses températures (90, 100 et 140°C) et à des concentrations variables en P_2O_5 : résinification,

(*b*) par le polyphosphate d'éthyle (dix fois en poids) : obtention de **VIII** *c* ($R = OC_2H_5$);

3° cyclisation par l'acide fluorhydrique anhydre : seule cette méthode a permis d'isoler **IX**.

VI *a forme exo et* **VI** *b forme endo :* 150 ml de méthylal, 30 g de thiachromannone-4,33 g de bromoacétate d'éthyle, 10,5 g de zinc parfaitement sec. Ce dernier disparaît en 1 heure; on verse dans l'acide sulfurique (à 5 %), extrait à l'éther, lave le solvant, chasse, sèche et distille le résidu. Il y a d'abord déshydratation du composé V puis **VI** *a* et **VI** *b* distillent : huile jaune pâle $E_{23} = 217°$; Rdt 90 %. $C_{13}H_{14}O_2S$: 234,20 : calculé % C 66,7; H 5,9; O 13,6; trouvé C 66,3; H 5,9; O 14,0; $n^D_{19°5} = 1{,}600\,2$.

L'étude en RMN (Varian T60 à 60 MHz) montre à $1{,}2.10^{-6}$ deux systèmes de triplets et à $4{,}2.10^{-6}$ deux systèmes de quadruplets attribuables aux groupements éthyle. La proportion de chacun des isomères a été déterminée en comparant les courbes d'intégration de ces signaux. Cette proportion découle également de l'intégration du proton Ha de **IV** *a* (double liaison exo; singulet à $6{,}2.10^{-6}$) et de celle du proton Hb de **VI** *b* (double liaison endo; triplet centré à $5{,}9.10^{-6}$ dû au couplage avec le méthylène en α). Cet examen permet de situer les proportions à 25 % de **VI** *a* (exo) pour 75 % de **VI** *b* (endo).

VII est préparé par hydrogénation de **VI** *a* et **VI** *b* à pression ordinaire au sein du chloroforme en présence de charbon palladié à 5 % (1 g de charbon pour 20 g de produit). La réaction est lente; on filtre, évapore le solvant et distille sous pression réduite : $É_{20} = 215°$; $n^D_{20} = 1{,}568\,3$; $C_{13}H_{16}O_2S$: 236,5; calculé %, C 66,1; H 6,70; O 13,5; trouvé C66,1; H6,7; O13,3).

VIII *a*-20 g de **VII** sont portés 2 h à l'ébullition dans la potasse alcoolique à 20 %. On chasse l'alcool et le résidu est repris à l'eau et au charbon actif puis filtré après ébullition; la solution est acidifiée lentement par HCl.

Une huile claire précipite que l'on extrait au chloroforme, lave, sèche, chasse et distille : huile incolore $É_{24} = 232°$; très hygroscopique; l'eau est éliminée par ébullition avec du toluène. Après deux jours l'acide se solidifie mais ne peut être convenablement recristallisé. Fusion pâteuse vers 70°.

$C_{11}H_{12}O_2S$ = 208,2; calculé %, C 63,7; H 5,30; O 15,4; trouvé C 63,3; H 5,5; O 15,2.

Chlorure de l'acide thiachromannyl-4 acétique **VIII** *b* est obtenu par action du chlorure de thionyle sur **VIII** *a* dans l'éther anhydre en présence d'une trace de pyridine. Il n'a pu être isolé et sa cyclisation à l'état brut dans le chlorure de méthylène a conduit à des résines.

La cétone **IX** a été isolée en solubilisant 7 g de **VIII** *a* dans vingt fois son poids d'acide fluorhydrique. Cette solution est conservée 24 h à 15° puis le FH est chassé. Le résidu est extrait au chloroforme, la solution est lavée deux fois à la soude 20 % puis à l'eau, séchée et distillée. Le résidu est recristallisé deux fois dans le cyclohexane : gros cristaux cubiques de couleur beige très clair, F 110°; Rdt 150 mg; $C_{11}H_{10}OS$ = 190,28; calculé %, C 69,4; H 5,3; S 16,8; trouvé C 69,1; H 5,4; S 16,7) m/e = 190 (« Atlas CH_4 » à 25°; Xe : 1,4 kV).

Le spectre de RMN bien que complexe présente une intégration conforme à la structure proposée.

Le CNR (Italie) a apporté son aide à l'un de nous (A.R.).

(*) Séance du 27 octobre 1975.

(1) F. Perin, N. P. Buu-Hoi et P. Jacquignon, *Chem. Comm.*, 1966, p. 592.
(2) P. Jacquignon et F. Perin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 4086.
(3) F. Perin, P. Jacquignon et N. P. Buu-Hoi, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 1658.
(4) A. Ricci, D. Balucani et G. Grandolini, *J. Het. Chim.*, 11, 1974, p. 515.
(5) R. Gruber, *Thèse* 3e *Cycle*, Metz, 2 octobre 1974, p. 46.

Institut de Chimie des Substances naturelles,
91190 *Gif-sur-Yvette*
et
Istituto di Chimica,
Facolta di Medicina
e Chirurgia-Universita degli Studi Perugia,
Italie.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction polarographique de bromo-2 alcanoates de naphtyle-1, en série homologue.* Note (*) de M. **Mahmoud Bouabdallah**, Mme **Annie Kodja** et M. **Salomon Piekarski**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons étudié le comportement polarographique de bromo-2 alcanoates de naphtyle-1 en

$$CH_3-(CH_2)_n-CH(Br)-COO-C_{10}H_7$$

série homologue et les avons comparé aux mêmes esters de naphtyle-2. L'évolution des potentiels de demi-vague avec la longueur de chaîne présente le même aspect dans les deux séries homologues. Les coefficients de diffusion calculés à partir des intensités, sont pratiquement identiques pour une même longueur de chaîne. Dans les deux cas, ces coefficients de diffusion peuvent se mettre sous la forme $1/D = an + b$.

L'étude polarographique des bromo-2 *n* alcanoates de naphtyle-1 a été entreprise après celle des bromo-2 *n* alcanoates de naphtyle-2 ([1]) et nous comparons le comportement de ces deux séries homologues isomères. Ces études s'inscrivent dans un ensemble de travaux sur la polarographie de séries homologues [([2]), ([3])].

La préparation des esters et les conditions de la polarographie ont été décrites précédemment ([1]). L'aspect des polarogrammes est le même que dans la série des bromo-2 alcanoates de naphtyle-2 : deux vagues dans le mélange eau-dioxanne (75 : 25) en présence de LiCl (0,1 mole/l), une seule vague lorsqu'on ajoute de faibles quantités de HCl; les polarogrammes sont enregistrés sans suppresseur de maximum, tous ceux que nous avons essayés s'étant montrés inefficaces.

Étude des potentiels de demi-vague. — En raison de la présence de maximum et de l'utilisation d'un polarographe à deux électrodes, la mesure de ces potentiels est assez imprécise; l'anode utilisée est tantôt une flaque de mercure, tantôt une électrode au calomel saturée (E. C. S.). Les potentiels sont exprimés par rapport à E. C. S. Ils varient très légèrement avec la concentration. Nous obtenons −0,22 et −0,60 V environ pour les deux vagues en milieu non acidifié, et −0,27 V environ pour la vague unique après addition de HCl. D'un ester à l'autre, ces potentiels de demi-vague varient très peu.

Comme pour les bromo-2 alcanoates de naphtyle-2, ce comportement peut être dû soit à l'adsorption des esters sur le mercure, soit à la conjugaison du radical intermédiaire

$$R-\dot{C}H-C(=O)-O-C_{10}H_7$$

et de l'anion correspondant que l'allongement de la chaîne ne perturbe pratiquement pas.

ÉTUDE DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION D. — Si le nombre apparent d'électrons mis en jeu dans la réduction polarographique est entier, si le mécanisme de réduction est unique et le même pour tous les termes de la série, l'équation d'Ilkovic permet d'atteindre le coefficient de diffusion D de chaque corps dans le milieu considéré. Comme pour les bromo-2 alcanoates de naphtyle-2, nous avons exprimé $100/(I_d/c)^2$, proportionnel à 1/D, en fonction du nombre n de CH_2.

$CH_3-(CH_2)_n-CH(Br)-C(=O)-O-$ (naphtyle-1)

n	% de pureté	Nombre d'expériences	I_d/c (μA.mmole^{-1}.1)	$100/(I_d/c)^2$
1..........	94	13	5,67	3,11
3..........	88	8	5,40	3,43
5..........	83	12	5,10	3,85
9..........	99,5	4	4,62	4,68
11..........	88,5	10	4,58	4,75
13..........	83,5	5	4,46	5,04
15..........	61	4	4,24	5,56

D'après l'expression proposée ([4]) pour D, la quantité $100/(I_d/c)^2$ doit être une fonction affine de n, nombre de chaînons CH_2 dans la chaîne aliphatique de l'acide. La droite de régression obtenue à partir des 56 valeurs expérimentales a pour équation :

$$100\Big/\left(\frac{I_d}{c}\right)^2 = 0{,}169\,n+2{,}96$$

(à comparer à $0{,}170\,n+3{,}00$ obtenu dans la série des bromo-2 alcanoates de naphtyle-2).

Si nous appliquons ces valeurs à la relation $D = k\,T/(\xi\,n+B)$ (4,3), nous pouvons calculer $\xi = 0{,}550.10^{-9}$ C. G. S., valeur comparable à celles qui ont été obtenues sur d'autres séries de bromo-2 n alcanoates de naphtyle-2 : $0{,}554.10^{-9}$ ([1]); de benzyle : $0{,}535.10^{-9}$ et de méthyle : $0{,}645.10^{-9}$ ([3]), ces deux dernières valeurs étant obtenues à partir d'un mélange de solvant peu différent du nôtre.

Les valeurs de I_d/c dans les séries de bromo-2 alcanoates de naphtyle-1 et -2 sont très voisines (aucune différence significative au test statistique « t » de Student.)

Compte tenu des incertitudes inhérentes aux mesures par polarographie, les écarts entre les séries de bromo-2 alcanoates de naphtyle-1 et de naphtyle-2 ne sont pas significatifs. Les conclusions relatives aux esters de naphtyle-2 sont donc transposables aux esters de naphtyle-1.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — *Analyse des esters étudiés.* — Nous attendions, comme principale impureté, l'ester non bromé correspondant (qui ne gêne ni la polarographie, ni le dosage). Cela a été vérifié par chromatographie sur couche mince de gel de silice (G « Merck » $P_{F254+366}$). Nous avons retenu comme éluants les mélanges suivants : éther de pétrole — éther éthylique (50 : 50), hexane-éther éthylique-acide acétique (70 : 29 : 1), hexane-éther éthylique-acide acétique (69 : 29 : 2) et, comme révélateurs, des vapeurs d'iode ou un réactif des esters ([5]).

Un bromo-2 alcanoate de naphtyle-1 fraîchement lavé par une solution aqueuse de soude 1 N donne deux taches très voisines, dont l'une est identifiée à l'ester non bromé grâce à l'utilisation d'un témoin (parfois les deux taches sont confondues). Quelques jours après le lavage, il apparaît souvent du naphtol ($R_f \neq 0{,}20$) et des traces d'autres produits de décomposition. (Le R_f des esters bromés croît avec la longueur de la chaîne : 0,45-0,50 pour le bromo-butyrate, 0,70-0,75 pour le bromohexadécanoate, dans les trois éluants utilisés).

Il est donc nécessaire d'étudier les bromo-2 alcanoates de naphtyle-1 dans un délai réduit après lavage et dosage du brome.

Polarographie. — Elle est réalisée à l'aide d'un appareil « Radiometer » à deux électrodes; cuve thermostatée à 25,0 ± 0,1°C; constante du capillaire $m^{2/3}\, t^{1/6}$: 2,32; concentration en ester bromés : 0,25 à 3 mmole.l^{-1}.

Nous avons vérifié que l'intensité est limitée par un phénomène de diffusion.

Chaque expérience consiste à ajouter progressivement, à une quantité connue de solvant, des quantités croissantes d'une solution d'ester bromé, et à enregistrer ainsi une série de 4 à 8 polarogrammes. La valeur de I_d/c retenue pour une expérience est la moyenne des valeurs calculées pour les différentes concentrations de la série. On observe, pour cette moyenne, un écart type de 0,01 à 0,03 selon l'ester étudié.

(*) Séance du 10 novembre 1975.

(1) A. Kodja et S. Piekarski, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 433.
(2) S. Piekarski, F. Meziou et P. Federlin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4055.
(3) D. Labourdique et S. Piekarski, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1973, p. 1765.
(4) R. Varoqui, M. Daune et L. Freund, *J. Chim. Phys.*, 1961, p. 395.
(5) J. L. Frahn, *J. Chromatogr.*, 56, 1971, p. 87.

A. K. :
Département de Chimie,
Faculté des Sciences,
Tunis, Tunisie;

M. B. :
Institut de Recherches scientifiques et Techniques
Tunis, Tunisie;

S. P. :
U. E. R. des Sciences,
123, *rue Albert-Thomas,*
87100 *Limoges.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Catalyse par transfert de phase et extraction par paires d'ions* (1). *Stéréosélectivité de la réaction de Darzens.* Note (*) de Mmes **Esther d'Incan** et **Jacqueline Seyden-Penne**, présentée par M. Henri Normant.

La stéréosélectivité de la réaction du benzaldéhyde avec le chloracétate de tertio-butyle ou le phénylchloracétonitrile est la même dans les conditions de transfert de phase ou d'extraction par paires d'ions (HONa, CH_2Cl_2, n-$Bu_4N^+Br^-$) et dans le HMPT NaO t-Bu. Ce résultat est interprété en terme de degré d'association semblable de l'alcoolate 2 avec n-Bu_4N^+ ou Na^+ solvaté par le HMPT.

Nous avons examiné [(2), (5)] la stéréosélectivité de la réaction de Darzens (schéma 1) qui conduit à des dérivés glycidiques **1**, et nous avons constaté que, dans certains cas, celle-ci varie en fonction du milieu. Nous avons notamment montré que la stéréosélectivité de cette réaction dépend essentiellement du rapport des vitesses de cyclisation des alcoolates intermédiaires **2** en époxydes **1** (k') et de décomposition de ces alcoolates en aldéhyde et réactif anionique **3** (k_-).

$$\text{Ph}-\text{CHO} + [\text{Cl}-\underset{\substack{|\\ \text{R}}}{\text{C}}-\text{A}]^- \text{M}^+ \underset{k_-}{\overset{k}{\rightleftharpoons}} \text{Ph}-\underset{\substack{|\\ \text{O}^-\text{M}^+}}{\text{CH}}-\text{C}(\text{R})(\text{Cl})(\text{A}) \xrightarrow{k'} \text{Ph}(\text{H})\text{C}\overset{\text{O}}{-}\text{C}(\text{R})(\text{A})$$

3 **2** **1**

Ainsi, des époxyesters **1** (R = H ou CH_3, A = COOalkyle) ou des époxynitriles **1** (R = Ph, A = CN) stéréoisomères sont formés en proportions différentes, si la réaction est effectuée dans le tétrahydrofuranne (THF) ou dans l'hexaméthylphosphorotriamide (HMPT).

Nous examinons dans ce travail, dans les conditions d'extraction par paires d'ions (1) ou de catalyse par transfert de phase (1) la stéréosélectivité de la réaction du benzaldéhyde avec les α-chloroesters **4** *a* et **4** *b* et avec le phényl chloracétonitrile **5** *c*, modèles pour lesquels comme nous l'avons antérieurement montré [(2), (5)], la stéréosélectivité de la réaction dépend de la nature du milieu (6). Les résultats obtenus nous permettront de comparer ce type de milieu au THF ou au HMPT, solvant aprotique polaire. On peut s'attendre à ce qu'ils soient analogues à ceux obtenus dans ce dernier; en effet, lors de l'alkylation d'anions ambidents dans des conditions d'extraction par paires d'ions, la réactivité observée est comparable à celle de ces espèces, dans les solvants aprotiques polaires (7).

Signalons que précédemment, Makosza et coll. (8) ont effectué la réaction de Darzens dans les conditions de catalyse par transfert de phase sans en étudier toutefois la stéréosélectivité.

$$\underset{\substack{|\\ \text{R}}}{\text{Cl}-\text{CH}-\text{COO}\,t\text{-Bu}} \qquad \underset{\substack{|\\ \text{R}}}{\text{Cl}-\text{CH}-\text{CN}}$$

4 **5**

(*a*) R = H, (*b*) R = CH_3, (*c*) R = Ph.

Les composés attendus sont **6** *a* et *b*, **7** *a* et *b*, pour les esters, **8** et **9** pour le nitrile.

(*a*) R=H, (*b*) R=CH_3.

MODE OPÉRATOIRE. — 50 cm^3 d'une solution de 0,2 M de benzaldéhyde (0,01 mole) et de 0,2 M de dérivé chloré **4** ou **5** dans du CH_2Cl_2 sont agités avec 50 cm^3 de solution de soude à 50 % (pour **4** *a* et **4** *b*) ou 0,2 N (pour **5** *c*) dans laquelle on a dissous 0,01 mole de *n*-$Bu_4N^+Br^-$. La réaction est arrêtée au bout de 30 mn (**4** *a*) ou 3 h (**4** *b*) à 45° et de 30 mn à 25° (**5** *c*), La phase organique est décantée, évaporée sous pression réduite, reprise par 2 cm^3 de solution aqueuse saturée de KI et traitée à l'éther, *n*-$Bu_4N^+I^-$ précipite, il est essoré, lavé à l'éther. Les phases éthérées sont réunies, séchées puis evaporées. Le mélange réactionnel brut est analysé par CPG et RMN [([2]), ([5])] : les produits attendus sont éventuellement accompagnés des matières premières.

RÉSULTATS OBTENUS PAR EXTRACTION PAR PAIRES D'IONS. — Nous constatons que, dans les conditions d'extraction par paires d'ions ou de catalyse par transfert de phase, la stéréosélectivité des réactions étudiées est très proche de celle qui a été observée dans le HMPT.

Rapport des produits obtenus		THF *t*-BuONa	HMPT HNa ou *t*-BuONa
6 *a*/**7** *a*..........	34/66	88/12 ([2])	40/60 ([2])
6 *b*/**7** *b*..........	41/59	–	45/55 ([2])
8/**9**............	≧ 2/98 ([a])	20/80 ([5])	≧ 2/98 ([5])

([a]) Le même résultat est obtenu dans les conditions de catalyse par transfert de phase (0,001 mol de *n*-$Bu_4N^+Br^-$).

Afin de confirmer l'analogie des résultats obtenus dans ces deux milieux, nous avons examiné l'évolution d'un mélange 1 : 1 d'halohydrines **10** et **11** dont les alcoolates sont les précurseurs des époxydes **8** et **9**.

Alors que, dans le THF/*t*-BuONa, ce mélange conduit aux époxynitriles **8** et **9** dans le rapport 20/80, il ne donne que l'époxyde **9** dans le HMPT/*t*-BuONa ou dans les conditions d'extraction par paires d'ions : les alcoolates de type **2** ont donc le même comportement dans ces derniers milieux.

Si on admet, notamment avec Brandström ([10]) ou Herriott et Picker ([11]) qu'un réactif anionique associé à l'ion ammonium réagit dans la phase organique, nos résultats

s'interprètent comme précédemment ([7]) en considérant que les paires d'ions (alcoolate **2** $M^+ = n\text{-}Bu_4N^+$) ont sensiblement le même degré d'association dans le CH_2Cl_2 que les paires d'ions formées à partir des mêmes anions et de Na^+ qui est solvaté par le HMPT.

(*) Séance du 20 octobre 1975.

([1]) Dans la « catalyse par transfert de phase », le sel d'ammonium quaternaire est présent en quantité catalytique alors que dans « l'extraction par paires d'ions » il est utilisé en quantité stœchiométrique, E. V. Dehmlov, *Angew. Chem. Intern. Ed.*, 13, 1974, p. 170.

([2]) M. C. Roux-Schmitt, J. Seyden-Penne et S. Wolfe, *Tetrahedron*, 28, 1972, p. 4965 et références citées.

([3]) G. Kyriakakou et J. Seyden-Penne, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 799.

([4]) B. Deschamps et J. Seyden-Penne, *Tetrahedron*, 27, 1971, p. 3959.

([5]) G. Kyriakakou et J. Seyden-Penne, *Tetrahedron Letters*, 1974, p. 1737.

([6]) Nous nous limitons à l'étude des esters de *t*-butyle afin d'éviter l'hydrolyse de la fonction ester ([9]).

([7]) E. D'Incan et P. Viout, *Tetrahedron*, 31, 1975, p. 159.

([8]) A. Jonczyk, M. Fedorynski et M. Makosza, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 2395; M. Makosza et M. Ludwikow, *Angew. Chem. Intern. Ed.*, 13, 1974, p. 665; A. Jonczyk, K. Banko et M. Makosza. *J. Org. Chem.*, 40, 1975. p. 266.

([9]) M. Makosza, Communication personnelle.

([10]) A. Brandström et H. Kolind-Andersen, *Acta Chem. Scand.*, (B), 29, 1975, p. 201.

([11]) A. W. Herriott et D. Picker, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97, 1975, p. 2345.

Groupe de Laboratoires du C. N. R. S.,
94320 *Thiais.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Complexes du zirconium à chiralité centrée sur l'atome métallique.* Note (*) de MM. **Gérard Tainturier**, **Bernard Gautheron**, **Patrice Renaut** et **Patrick Etiévant**, présentée par M. Henri Normant.

Nous décrivons la synthèse de complexes du zirconium de structure $(h^5C_5H_5)$ $(h^5C_5H_4R)$ $ZrCl_2$ et $(h^5C_5H_5)$ $(h^5C_5H_4R)$ ZrClA. Pour ces derniers, l'asymétrie métallique est mise en évidence par l'anisochronie magnétique de groupements diastéréotopiques particuliers.

Dans une Note précédente (1), nous avons donné la synthèse de complexes du zirconium portant deux restes cyclopentadiényle substitués par des groupements convenables qui permettent, par leur non équivalence magnétique, de caractériser la prochiralité de l'atome métallique. Ces molécules constituaient une étape intermédiaire dans l'élaboration de structures présentant une chiralité centro-métallée. Nous rapportons maintenant les premiers exemples connus de composés racémiques comportant un atome de zirconium asymétrique complexé par deux coordinats π-liés et deux coordinats σ-liés : $(h^5C_5H_5)$ $(h^5C_5H_4R)$ ZrClA = CpCp'ZrClA.

L'accès à ces complexes a été réalisé en deux étapes.

Nous avons tout d'abord élaboré une méthode d'accès aux dérivés $CpCp'ZrCl_2$ dont aucun représentant à notre connaissance n'est décrit dans la littérature.

Si l'on se réfère aux travaux effectués dans la série voisine du titane [(2), (3)], la voie la plus directe consiste à faire une réaction d'échange entre $CpZrX_3$ et un anion cyclopentadiényle substitué, mais les dérivés trihalogénés semblent difficiles d'accès et relativement peu stables (4). Nous avons alors utilisé la synthèse suivante :

$$\ominus\text{—R} + \ominus + ZrCl_4 \longrightarrow Cp'_2ZrCl_2 + Cp_2ZrCl_2 + CpCp'ZrCl_2$$

Les deux anions, préparés selon une méthode déjà décrite (1), en solution dans le THF à 0°C, sont simultanément traités par $ZrCl_4$.

Cette méthode conduit avec un rendement acceptable à un mélange de trois dérivés qui sont séparés par chromatographie sur colonne de silice (éluant : benzène-hexane CCl_4 8/2/2, contenant HCl dissous). La séparation est contrôlée par chromatographie sur couche mince (révélateur : radiation ultraviolette 366 nm).

Nous avons isolé et caractérisé les complexes regroupés dans le tableau I. Les spectres de masse sont en accord avec les structures proposées. On relève en particulier les fragments remarquables : M−HCl, $M-C_5H_4R$, $M-C_5H_5$, M−2 HCl, M−R.

La synthèse de racémiques portant un atome de zirconium chiral a finalement été réalisée en condensant un alcool (cyclohexanol ou alcool benzylique) ou un organo-magnésien ($C_6H_5CH_2MgCl$) sur $(h^5C_5H_5)$ $[h^5C_5H_4CH(CH_3)_2]$ $ZrCl_2$ dans des conditions de monosubstitution, selon la méthode que nous avons déjà décrite [(1), (6)]. Les principales caractéristiques RMN sont regroupées dans le tableau II.

Ces résultats montrent que la non équivalence des groupements méthyle pour le dérivé **4** n'apparaît pas à la fréquence RMN utilisée (60 Mz). En revanche, elle est appréciable pour les deux protons benzyliques de **5**, mais inexistante pour les méthyles du substituant.

Enfin, elle est remarquable pour tous les groupements diastéréotopiques de **6**, en particulier les protons benzyliques apparaissent selon un véritable système résonnant du type A-B ce qui, au demeurant, n'est pas étonnant puisque les groupements intéressés se trouvent placés sur un site σ directement lié à l'élément chiral.

TABLEAU I

	$(h^5C_5H_5)(C_5H_4CHR_1R_2)ZrCl_2$			RMN (5)					
	R_1	R_2	F (°C)	R_1	R_2	CH	Cp′	Cp	Masse M^+
1......	CH_3	CH_3	116	1,20 d (6)		3,14 hp (1)	6,20-6,40 m (4)	6,47 s (5)	332
2......	H	C_6H_5	149	CHR_1 4,00 s (2)	7,23 s (5)	– –	6,20-6,40 m (4)	6,40 s (5)	380
3......	CH_3	C_6H_5	135	1,55 d (3)	7,25 s (5)	4,32 q (1)	6,50-6,65 6,20-6,40 5,85-6,05 m (4)	6,38 s (5)	394

TABLEAU II

	$(h^5C_5H_4\ i\text{-}Pr)\ h^5C_5H_5ZrClR$		RMN (5)						
	R		C_5H_5	C_5H_4	H–C–O	$(H_3C)_2C$	CH_2	C_6H_5	Masse M^+
4........	OC_6H_{11}	liq	6,24 s (5)	5,90-6,20 m (4)	3,65-4,10 m (1)	1,18 *d* (*)	– –	– –	396
5........	$OCH_2C_6H_5$	liq	6,10 s (5)	5,84-6,03 m (4)	– –	1,08 d (6)	4,94 dd (2)	7,16 s (5)	– –
6........	$CH_2C_6H_5$	liq	5,92 s (5)	5,60-5,80 m (4)	– –	1,10 dd (6)	2,19 dd (2)	6,60-7,30 m (5)	388

(*) Résonne dans le massif de OC_6H_{11}.

(*) Séance du 27 octobre 1975.

(1) G. Tainturier, B. Gautheron, P. Renaut et P. Etievant, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 951.

(2) J. Tirouflet, A. Dormond, J.-C. Leblanc et F. Le Moigne, *Tetrahedron Letters*, 1973, p. 257.

(3) A. Dormond, Ou-Khan et J. Tirouflet, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 1207.

(4) A. F. Reid et P. C. Wailes, *J. Organometal. Chem.*, 2, 1964, p. 329.

(5) δ en parties par million; s = singulet, d = doublet, m = multiplet, dd = doublet dédoublé; intensité entre parenthèses. Référence interne : TMS. Solvant = $CDCl_3$.

(6) Toutes les synthèses et manipulations sont effectuées sous atmosphère d'argon rigoureusement sec et exempt d'oxygène.

Laboratoire des Organométalliques
et de Polarographie organique,
associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences Gabriel,
6, *boulevard Gabriel,*
21000 *Dijon.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de nouveaux dérivés du tétrathiofulvalène*. Note (*)

de MM. **Patrick Calas, Jean-Marc Fabre, Mohamed Khalife-El-Saleh, André Mas,** Mme **Éliane Torreilles** et M. **Louis Giral**, transmise par M. Max Mousseron.

Nous décrivons la synthèse de nouveaux tétrathiofulvalènes ainsi que leur complexation avec le tétracyanoquinodiméthane.

L'obtention par plusieurs auteurs de métaux organiques unidimensionnels du type tétrathiofulvalène (TTF) tétracyanoquinodiméthane (TCNQ) a suscité de nombreuses recherches qui pour la plupart tendent à établir des lois susceptibles d'expliquer le phénomène de conduction métallique noté pour ces sels ([1]). Heeger et coll. ([2]) ont énoncé un certain nombre de conditions structurales que l'on retrouve dans ces complexes moléculaires et qui semblent nécessaires à l'obtention de ce phénomène.

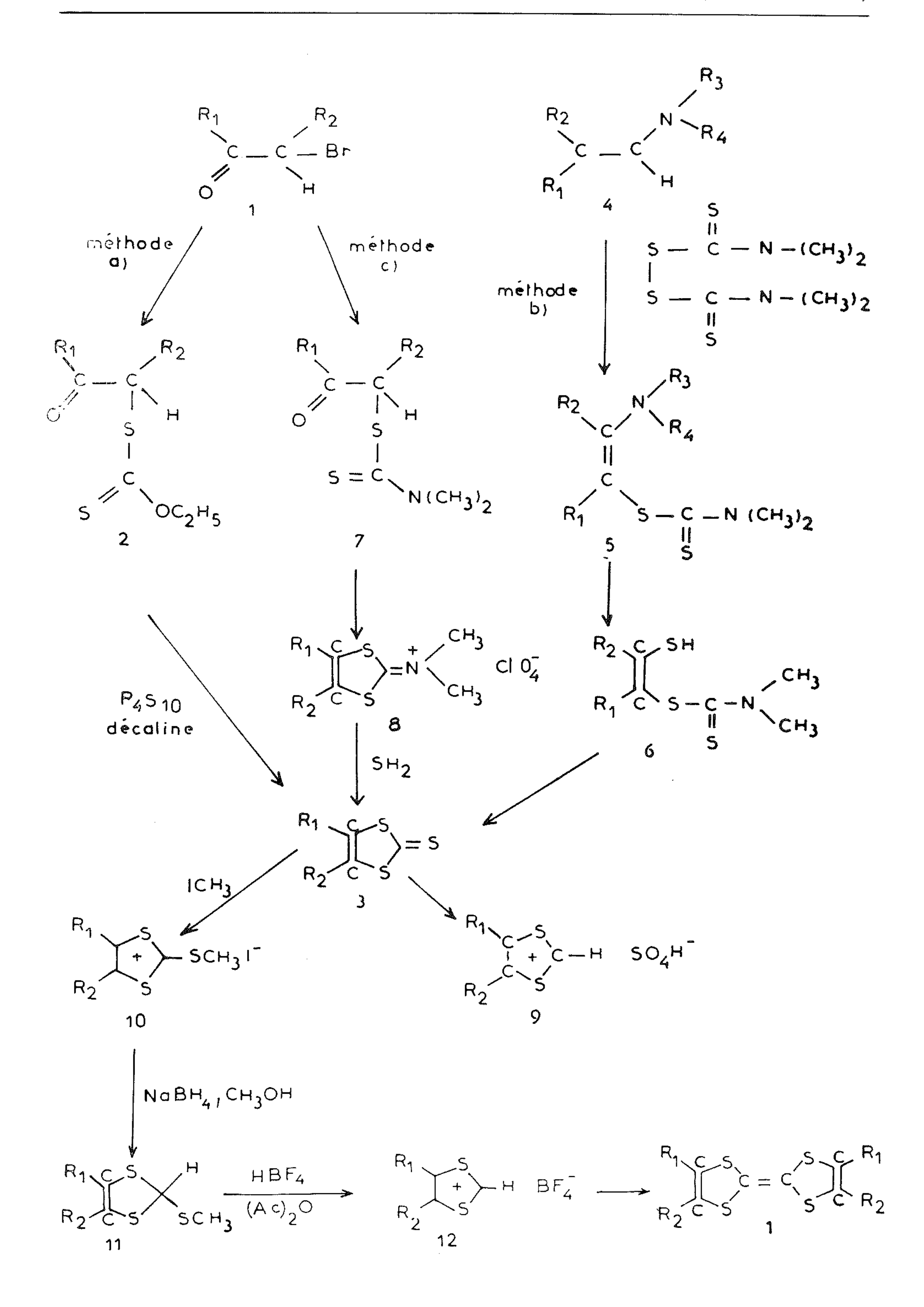
Nous avons cherché à synthétiser des TTF différemment substitués **1** afin de les coupler dans un premier temps avec un même accepteur, le TCNQ et à déterminer ainsi l'incidence de la nature des substituants (R_1 et R_2) sur les propriétés moléculaires des complexes ainsi formés.

1

Les derniers résultats dans ce domaine font apparaître que les associations moléculaires du type 1 : 1 du TCNQ avec **1** ($R_1 = R_2 = H; CH_3$) ou **1** ($R_1 = H, R_2 = CH_3$) ont des conductivités de type métallique ([1]), par contre avec **1** ($R_1 = R_2 = n\text{-}C_3H_7$) on obtient un semi-conducteur ([2]). Le rôle de la taille des groupements est donc un facteur important. Nous décrivons ici la synthèse de deux nouveaux TTF, **1** ($R_1 = CH_3$, $R_2 = C_2H_5$) DMDETTF et **1** (R_1, $R_2 = (CH_2)_3$) (HMTTF) (tableau).

La méthode (*a*) généralement utilisée [([1]), ([2])] pour obtenir des dérivés tétrathiofulvalènes substitués nécessite la synthèse de la dithiole-1.3 thione-2 correspondante **3** que l'on obtient par cyclisation de O-éthyldithiocarbonate de S (alkyl-1 alkanonyl-2), **2**, avec du pentasulfure de phosphore dans la décaline à reflux. Ce processus opératoire appliqué aux dérivés **2** ($R_1 = CH_3$, $R_2 = C_2H_5$) et **2** (R_1, $R_2 = (CH_2)_3$) nous a conduits aux thiones **3** ($R_1 = CH_3$, $R_2 = C_2H_5$) et **3** (R_1, $R_2 = (CH_2)_3$) avec des rendements respectifs égaux à 35 et 15 %. Ces derniers composés **3** ont été récemment obtenus avec un rendement de 36 % par E. Fanghanel ([3]) en utilisant comme dérivé intermédiaire, l'énamine **5** [méthode (*b*)] qui en présence de H_2S se cyclise après pertes consécutives de ses deux groupements aminés.

Nous avons porté à 80 % la synthèse des thiones **3** ($R_1 = CH_3$, $R_2 = C_2H_5$) et **3** (R_1, $R_2 = (CH_2)_3$) en appliquant la méthode (*c*) qui consiste à préparer quantitativement le S (alkyl-1 alkanonyl-2) NN-diméthylaminodithiocarbamate **7** par conden-


méthode a)
méthode c)
méthode b)
P_4S_{10} décaline
SH_2
ICH_3
$NaBH_4$, CH_3OH
HBF_4 $(Ac)_2O$
ClO_4^-
SO_4H^-
BF_4^-
SCH_3 I^-
OC_2H_5
$N(CH_3)_2$
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12

sation du dérivé bromé convenable avec le NN-diméthylaminodithiocarbamate de diméthylammonium. L'action de l'acide perchlorique à 70 % ([4]) donne le perchlorate de dialkylamino-2 dithiolium-1.3 disubstitué-4.5 correspondant **8**, avec un rendement de 100 % (tableau). Cette dernière méthode de synthèse est appliquée à la préparation d'autres thiones **3** différemment alkylées.

Pour synthétiser les tétrathiofulvalènes **1** ($R_1 = CH_3$, $R_2 = C_2H_5$) et **1** (R_1, $R_2 = (CH_2)_3$) à partir respectivement des thiones **3** ($R_1 = CH_3$, C_2H_5) et **3** (R_1, $R_2 = (CH_2)_3$), il est préférable d'utiliser la méthode de préparation décrite par Wudl ([5]) et que nous rapportons ci-après, plutôt que celle de Klingsberg ([6]) qui nécessite l'obtention de l'hydrogénosulfate de dithiolium-1.3, **9** qui dans les deux cas considérés est très hygroscopique et sensible à la lumière. Les iodures de méthylthio-2 dithiolium-1.3, **10** ($R_1 = CH_3$; $R_2 = C_2H_5$) et **10** (R_1, $R_2 = (CH_2)_3$), ont donc été préparés. Leur réduction par le borohydrure de sodium est suivie de l'action d'acide fluoroborique à 36 % en milieu anhydrique acétique et l'on obtient ainsi les fluoroborates **12** ($R_1 = CH_3$, $R_2 = C_2H_5$) et **12** (R_1, $R_2 = (CH_2)_3$) qui sont aussitôt dimérisés en présence de triéthylamine dans l'acétonitrile ([7]). On isole ainsi les dérivés **1** ($R_1 = CH_3$, $R_2 = C_2H_5$) et **1** (R_1, $R_2 = (CH_2)_3$) cristallisés dont les caractéristiques physiques sont dans le tableau.

TABLEAU

Dérivés	F (°C)	RMN δ (*)	Ω (*)
3 ($R_1 = CH_3$, $R_2 = C_2H_5$)	57	C_2H_5 (t) : 1,20	–
	–	(q) : 2,58	–
	–	CH_3 (s) : 2,17	–
3 (R_1, $R_2 = (CH_2)_3$)	106	$(CH_2)_3$ (m) : 2,70	–
(**1** ($R_1 = CH_3$, $R_2 = C_2H_5$)) TCNQ	77	–	~10
(**1** (R_1, $R_2 = (CH_2)_3$)) TCNQ	350	–	~ 4

(*) δ : solvant $CDCl_3$, déplacements chimiques par rapport au TMS exprimés en parties par million. Ω : conductivité mesurée sur poudre exprimée en ohm^{-1}/cm^{-1}.

Signalons également qu'à partir du sel d'iminium **8**, on pouvait espérer synthétiser le composé **1** dérivé suivant la méthode de Takamizawa ([4]) sans avoir à préparer la thione **3**. Mais, celle-ci n'est pas applicable dans les cas considérés **8** ($R_1 = CH_3$, $R_2 = C_2H_5$) et **8** (R_1, $R_2 = (CH_2)_3$) puisque ces produits ne peuvent être réduits par le borohydrure de sodium ([4]); l'instabilité de ces sels **8** en milieu basique est à rapprocher de celle des perchlorates de 1.3 dithiolium substitués par des groupements alkyle étudiés par Campaigne ([8]), qui conduisent aux alkanonyl NN diméthylcarbamates dont ils dérivent par ouverture du cycle, lorsqu'ils sont dans un milieu dont le pH est supérieur à 4.

L'addition d'une solution de TCNQ dans l'acétonitrile à chacune des solutions des dérivés **1**, DEDMTTF et HMTTF dans ce même solvant provoque la formation de précipités qui par recristallisation dans l'acétonitrile conduisent respectivement aux deux composés (DEDMTTF-TCNQ) et (HMTTF-TCNQ) dont l'obtention fait l'objet de cette Note. La stœchiométrie de ces complexes est 1 : 1 comme le confirme l'analyse élémentaire. Leurs conductivités mesurées sur poudre à la température ambiante, sont indiquées dans le tableau.

D'autres dérivés du tétrathiofulvalène sont en cours de synthèse au laboratoire.

(*) Séance du 6 octobre 1975.

([1]) L. R. Melby, H. D. Hartzler et W. A. Sheppard, *J. Org. Chem.*, 39, 1974, p. 2456; F. Wudl, M. L. Kaplan, E. J. Hufnagel et E. W. Southwick JR., *J. Org. Chem.*, 39, 1974, p. 3608; J. P. Ferraris, T. O. Poehler, A. N. Bloch et D. O. Cowan, *Tetrahedron Letters*, 1973, p. 2553.

([2]) L. B. Coleman, F. G. Yamagishi, A. F. Garito, A. J. Heeger, D. J. Dahm, M. G. Miles et J. D. Wilson, *Physic. Letters*, 51 A, 1975, p. 412.

([3]) E. Fanghanel, *J. Prakt. Chem.*, 317, 1975, p. 123.

([4]) A. Takamizawa et K. Hirai, *Chem. Pharm. Bull.*, 17, 1969, p. 1924.

([5]) F. Wudl, M. L. Kaplan, E. J. Hufnagel et E. W. Southwith Jr., *J. Org. Chem.*, 39, 1974, p. 3608.

([6]) E. Klingsberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 3430.

([7]) F. Wudl, G. M. Smith et E. J. Hufnagel, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1970, p. 1453.

([8]) E. Campaigne et N. W. Jacobsen, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 1703.

Laboratoire de Chimie structurale organique,
Université des Sciences et Techniques
du Languedoc,
place Eugène-Bataillon,
34060 *Montpellier Cedex.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Déplacement des équilibres acide-base en milieu micellaire.* Note (*) de MM. **Pierre Letellier** et **René Gaboriaud,** présentée par M. Georges Champetier.

L'ionisation des acides non chargés (IH) en milieu aqueux est favorisée par la présence de micelles positives et l'on peut observer, par exemple, à $|OH^-| = 0{,}1$ N, la formation partielle des anions I^- correspondant à des acides très faibles comme les nitro-4 phénylhydrazones ou la dinitro-2.4 aniline. Les résultats expérimentaux permettent de définir une constante d'équilibre apparente dont la valeur est liée au partage des formes IH et I^- entre les phases aqueuse et micellaire et à la charge des micelles.

De nombreux composés comportant une chaîne carbonée plus ou moins longue sont susceptibles de s'associer dans l'eau en donnant des solutions micellaires. Bien que leur concentration globale soit en général faible ([1]), ils sont susceptibles de modifier considérablement les propriétés du milieu vis-à-vis d'autres solutés par leur présence qui peut entraîner un déplacement très important des équilibres acide-base ([2]) ou modifier les vitesses et mécanismes de diverses réactions [([3]), ([4])]. Les composés tensioactifs utilisables sont trop nombreux et les résultats obtenus trop divers pour que l'ensemble de ces comportements puisse être résumé simplement. Nous nous proposons toutefois de montrer que, malgré la complexité du phénomène réel, il est parfois possible d'aborder expérimentalement l'étude de certains équilibres de manière traditionnelle et d'interprêter les résultats obtenus au moyen d'un modèle extrêmement simplifié.

La description du comportement des solutions aqueuses de dinitro-2.4 aniline (DNA) en présence de bases et de tensioactifs permet de résumer l'essentiel des propriétés observées sur un grand nombre d'indicateurs. La dinitro-2.4 aniline est un acide très faible qui reste intégralement sous forme moléculaire en présence de soude 0,1 N. (solution jaune). Si l'on ajoute, à la solution précédente, une quantité minime (moins de $1\ g.l^{-1}$) d'un composé tensioactif à micelles positives comme le bromure de cétyltriméthylammonium (CTA^+Br^-) on voit apparaître immédiatement la coloration rouge qui accompagne l'ionisation de l'indicateur coloré (DNA). Or, ce résultat peut être obtenu, à $|OH^-| = $ Cte, par addition à l'eau de divers solvants organiques mais les quantités nécessaires sont alors considérablement plus élevées puisqu'il faut plus de 40 % en masse de diméthylsulfoxyde pour parvenir au même taux d'ionisation ainsi que le montre la figure 1 qui permet en outre de s'assurer que l'espèce colorée apparue possède bien les caractéristiques de l'anion du DNA. Le composé tensioactif exerce donc une influence considérable sur cet équilibre acide-base. Des comportements analogues ont été décrits en milieu acide et traités par la méthode des fonctions d'acidité (H_0 et H_R) ([2]). Appliqué à notre exemple, ce type de traitement conduirait à attribuer à la solution une valeur de H_- voisine de 15 et pourrait faire croire qu'elle possède des propriétés « superbasiques » alors que l'étude directe du pH à l'électrode d'hydrogène montre que celui-ci n'est pratiquement pas modifié lors de l'introduction du composé tensioactif. De plus, la détermination d'une fonction H_- ne pourrait être effectuée de manière rigoureuse car les variations du taux d'ionisation provoquées par l'introduction du CTABr dépendent notablement de la nature de l'indicateur utilisé. L'expérience montre, en outre, que l'effet obtenu dépend assez peu de la concentration C_T du tensioactif dès que celle-ci est suffisante.

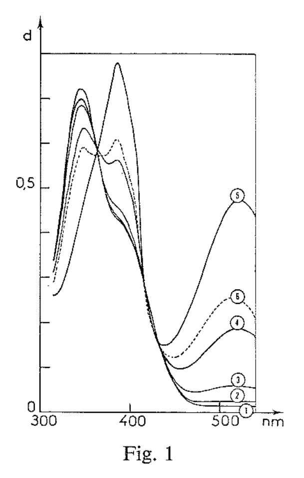


Fig. 1

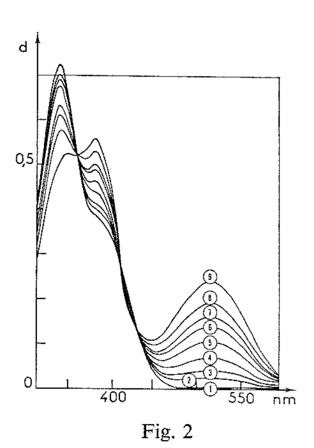


Fig. 2

Fig. 1. — Spectres de la dinitro-2.4 aniline à $|OH^-|$ = Cte (0,2M) en présence soit de diméthylsulfoxyde (courbes 1 à 5 correspondant respectivement à 10, 20, 30, 40 et 50 % en volume), soit de bromure d'hexadécyltriméthylammonium (CTABr) $C_T = 2.10^{-3}$ M (courbe 6).

Fig. 2. — Ionisation de la dinitro-2.4 aniline en présence de CTABr ($2{,}5.10^{-3}$ M) à $|OH^-|$ variable. Les courbes 2 à 9 correspondent respectivement à $|OH^-| = 0{,}5.10^{-3}$, 10^{-2}, 2.10^{-2}, 3.10^{-2}, 5.10^{-2}, 7.10^{-2}, 10^{-1} et 2.10^{-1} M.

Nous avons alors opéré de manière différente et travaillé en maintenant C_T constante [et supérieure à la concentration micellaire critique ([1])]. Les résultats obtenus dans ces conditions lorsque $|OH^-|$ varie (*fig.* 2) montrent que l'on a affaire à un équilibre véritable : les enregistrements spectrophotométriques forment un faisceau isobestique dont l'analyse conduit à une relation simple entre les concentrations des diverses espèces :

$$\log(|I^-|/|IH|) - \log|OH^-| = \text{Cte} \quad (= \log K').$$

Expérimentalement, tout se passe donc comme si l'équilibre

(1) $$IH_{aq} + OH^-_{aq} \rightleftarrows I^-_{aq} \quad \text{(constante K)}$$

était remplacé par un nouvel équilibre que nous symboliserons par

(2) $$(IH)_m + OH^-_{aq} \rightleftarrows (I^-)_m \quad \text{(constante K')}.$$

Ce résultat est analogue à celui que l'on obtiendrait si la solution contenait un complexant des formes IH et I^- en quantité constante. L'analogie peut être poussée plus loin puisque l'on observe, comme dans le cas de la complexation, des variations plus ou moins importantes des caractéristiques spectrales des formes IH et I^- et qu'en outre, la solubilité de certaines espèces organiques IH se trouve considérablement augmentée. Cette dernière propriété permet d'étendre l'étude précédente à divers autres composés qui sont pratiquement insolubles dans l'eau en l'absence de tensioactif. Nous avons ainsi constaté que la trinitro-2.4.6 aniline et la dinitro-2.4 diphénylamine (pK' = −3,23), un grand nombre de dinitro-2.4 et de nitro-4 phénylhydrazones, les trinitro-2.4.6 benzène et toluène sont proches de l'ionisation totale en présence de CTABr et de OH^- 10^{-3}M, soit K' > 1 000, alors que l'acidité de ces composés est très faible et peut être symbolisée par des valeurs

de pk_a voisines ou supérieures à 14 [obtenues pour la plupart par extrapolation au milieu aqueux (5)]. Pour étudier directement l'action de $|OH^-|$ nous avons dû nous intéresser à des acides encore plus faibles comme le DNA (pK' = −1,15) ou le dinitro-2.4 toluène.

L'analogie avec la complexation qui a également été utilisée pour interpréter certains résultats cinétiques (3) doit toutefois être abandonnée car les valeurs de K' deviennent pratiquement indépendantes de C_T lorsque cette concentration est assez élevée [en milieu acide, le taux d'ionisation $|IH^+|/|I|$ obéit à la même règle (2)]. Il est alors possible de recourir à un autre modèle qui s'avère plus adapté aux observations expérimentales en assimilant la solution à un système de deux phases non miscibles, la phase micellaire *m* (organique) étant divisée au sein de la phase aqueuse E. Les solutés sont alors soumis à un équilibre de partage qui, dans le cas de nos indicateurs, sous forme IH ou sous forme I^-, est très fortement déplacé au profit de la phase micellaire alors que l'ion OH^- reste essentiellement en milieu aqueux. Le calcul des nouvelles conditions d'équilibre utilise les méthodes mises au point pour étudier les changements de solvants et fait intervenir le coefficient d'activité de transfert $\gamma_t(i)$ de chaque espèce *i* entre l'eau et la phase *m*, défini à partir des potentiels normaux de *i* dans chaque phase par la relation

$$\mathrm{RT\ Log}\,\gamma_t(i) = {}^m\mu^0(i) - {}^E\mu^0(i).$$

Il faut en outre tenir compte des charges réparties à la surface des micelles qui imposent une différence entre les potentiels internes φ_m et φ_E des deux phases. En écrivant l'équilibre électrochimique du système, il vient

$$\mathrm{Log}\frac{(I^-)_m}{(IH)_m} - \mathrm{Log}(OH^-) = \mathrm{Log}\,K - \mathrm{Log}\frac{\gamma_t(I^-)}{\gamma_t(IH)} - \frac{F}{RT}(\varphi_E - \varphi_m).$$

Comme cette quantité a été trouvée constante expérimentalement, il faut, pour que le modèle s'applique, que l'on puisse considérer la différence de potentiel $(\varphi_m - \varphi_E)$ comme constante et indépendante des diverses concentrations. Or la réaction d'ionisation, sous la forme (2) suppose un transfert de charge de la phase aqueuse (OH^-) à la phase organique (I^-) ce qui suppose une variation de $\varphi_m - \varphi_E$. Cette variation pourra toutefois être négligée si la charge transférée au cours de la réaction reste très inférieure à la charge totale des micelles c'est-à-dire si : $|I^-| \ll C_T$. Comme nos conditions expérimentales satisfont à ces exigences, il est possible d'observer une constante d'équilibre apparente K' liée aux grandeurs précédentes par

$$\mathrm{Log}\frac{K'}{K} = \mathrm{Log}\frac{\gamma_t(IH)}{\gamma_t(I^-)} + \frac{F}{RT}(\varphi_m - \varphi_E). \quad (3)$$

Le rapport $\gamma_t(IH)/\gamma_t(I^-)$ ne peut être déterminé qu'au prix d'une hypothèse extrathermodynamique. On peut toutefois supposer que les effets du transfert sur les formes IH et I^- se compensent en grande partie [$\gamma_t(IH)/\gamma_t(I^-)$ ni très grand ni très petit] et que le déplacement des équilibres est essentiellement lié à l'effet mutuel des charges par la différence de potentiel $\varphi_m - \varphi_E$. On retrouve alors le fait que les tensioactifs à micelles positives comme CTABr ou le bromure de dodécyltriéthylammonium favorisent les ionisations du type (2) puisque $\varphi_m - \varphi_E \gg 0$ entraîne $K' \gg K$ alors que les composés à micelles négatives comme le dodécylsulfate de sodium provoquent généralement l'effet inverse. De même, en milieu acide où les indicateurs utilisés sont du type cationique (IH^+/I), la for-

mation des ions est, à l'opposé, favorisée par les micelles négatives et diminuée par les micelles positives. Cet effet prépondérant de la charge explique l'importance des effets observés (K'/K est souvent supérieur à 10^3) et les différences entre les effets de composés tensioactifs possédant des chaînes variées, ce qui implique des structures micellaires différentes et affecte notablement la valeur des différences de potentiel aux interfaces.

(*) Séance du 10 novembre 1975.

(1) P. Mukerjee et K. J. Mysels, *Critical Micelle Concentration in Aqueous Surfactant Systems* (National Bureau of Standards, N. S. R. D. S. — NBS 36, Washington, 1971).

(2) C. A. Benton et L. Robinson, *J. Phys. Chem.*, 73, 1969, p. 4237, et *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 356.

(3) L. M. Casilio, E. J. Fendler et J. H. Fendler, *J. Chem. Soc.*, B, 1971, p. 1377.

(4) J. H. Fendler, E. J. Fendler et M. V. Merritt, *J. Org. Chem.*, 36, 1971, p. 2172.

(5) R. Gaboriaud, J. C. Halle et P. Letellier, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).

Physicochimie des Solutions,
E. N. S. C. P.
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75132 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Application de l'autodiffusion à l'étude des solutions micellaires en milieu organique.* Note (*) de Mme **Nicole Kamenka**, Mlle **Huguette Fabre** et M. **Björn Lindman**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons utilisé la variation des coefficients d'autodiffusion de toutes les entités cinétiques pour étudier les solutions décanoliques du ternaire *n*-octanoate de sodium-décanol-eau. Les résultats montrent l'existence de fractions d'eau contenant les ions sodium et dispersées dans la solution ainsi que l'engagement d'une partie du décanol dans les agrégats formés par le *n*-octanoate.

L'eau ou les tensioactifs, en général, sont faiblement solubles en milieu organique. Par contre, ils augmentent souvent dans de fortes proportions leur solubilité mutuelle. Cette propriété est intéressante aussi bien d'un point de vue technique que théorique, Ekwall [(1), (2), (3)] a attribué cet effet à la formation de structures micellaires inverses en milieu organique. Il fait l'hypothèse que dans ces milieux où le solvant est un composé organique, les chaînes hydrocarbonées de l'agent tensioactif sont orientées vers le solvant tandis que ses têtes polaires s'orientent vers le centre aqueux des micelles où se trouvent les contre-ions. La phase micellaire inverse est appelée la phase L_2.

La méthode de la variation des coefficients d'autodiffusion ayant été appliquée avec succès à l'étude des solutions micellaires normales où le solvant est l'eau [(4), (5)], nous avons pensé qu'elle donnerait des résultats intéressants concernant la structure des agrégats de la phase L_2.

Parmi les systèmes ternaires, le système *n*-octanoate-décanol-eau est un de ceux les plus étudiés par de nombreuses méthodes [(2), (3)]; nous l'avons donc choisi pour tester les hypothèses concernant la phase L_2 en déterminant les coefficients d'autodiffusion de toutes les entités cinétiques existantes, D_{Na}, D_{oct}, $D_{déc}$, D_{H_2O}, qui sont respectivement les coefficients d'autodiffusion de l'ion sodium, de l'ion *n*-octanoate, du décanol et de l'eau.

TABLEAU

Coefficient d'autodiffusion des diverses entités cinétiques dans la phase L_2 *du ternaire n-octanoate-décanol-eau à* 25°C *pour un rapport molaire n-octanoate/eau* = 1/10,83

Pourcentage en décanol	$D_{Na} . 10^7$ cm²/s	$D_{H_2O} . 10^7$ cm²/s	$D_{oct} . 10^7$ cm²/s	$D_{dec} . 10^7$ cm²/s
72...............	1,1	4,1	6,7	5,3
80...............	–	–	9,4	5,8
82...............	1,2	6,4	–	–
95...............	2,23	9,8	7,2	6,9
100...............	–	–	–	7,5

Nous avons choisi des pourcentages en décanol tels que les solutions étudiées soient représentatives des différentes régions de la phase L_2.

Les résultats obtenus sont portés dans le tableau, toutes les mesures sont faites à 25°C par la méthode du capillaire employée précédemment (4) en marquant chaque entité cinétique par un isotope convenablement choisi.

Ces valeurs sont des ordres de grandeur plus que des résultats très précis, ceci est dû à la difficulté d'appliquer la méthode du capillaire pour des solutions très visqueuses ($\eta = 71$ cp pour un pourcentage en décanol de 72 %).

Dans la phase micellaire normale L_1, où l'ion sodium, l'eau, et le *n*-octanoate diffusent dans un milieu aqueux continu (4), la diminution de D_{Na} et D_{H_2O} causée par la formation de micelles est faible, par contre D_{oct} est considérablement abaissé.

En milieu décanolique, les résultats du tableau montrent que D_{Na} et D_{H_2O} ont des valeurs particulièrement faibles par rapport à celles qu'ils ont dans les solutions micellaires aqueuses.

On peut donc penser que l'eau est dispersée dans la phase organique en petites fractions isolées où sont situés les ions sodium. Ceci correspond à la structure des micelles inverses proposée par Ekwall (1).

La diffusion de ces agrégats est très lente, les valeurs de D_{Na} montrent que le passage des ions sodium d'un agrégat à l'autre est difficile, mais, dans tous les cas, $D_{H_2O} > D_{Na}$, il semble donc que les molécules d'eau peuvent traverser l'environnement hydrophobe. Dans ces micelles inverses, les ions *n*-octanoate s'orientent avec leurs têtes polaires dirigées vers l'eau et leurs chaînes hydrocarbonées vers le décanol. Comme $D_{oct} > D_{H_2O} > D_{Na}$, le passage des anions amphiphiles d'un agrégat à l'autre à travers le décanol semble plus facile. Ceci est dû à leur chaîne hydrocarbonée.

Le coefficient d'autodiffusion du décanol est abaissé par rapport à sa valeur dans le décanol pur, ce qui peut s'expliquer par une liaison des molécules de décanol aux micelles inverses. Le coefficient d'autodiffusion, dans ce cas, est une moyenne entre le coefficient d'autodiffusion du décanol libre et celui du décanol lié aux micelles inverses, la diminution de D_{dec} observée étant relativement faible, la proportion de molécules de décanol participant à la formation des agrégats est petite.

Pour la concentration la plus élevée en décanol, D_{Na} et D_{H_2O} augmentent. On peut interpréter ce résultat, si pour ce pourcentage en décanol, les micelles inverses n'existent plus dans la solution; en effet, la mobilité des paires d'ions ou des ions libres doit être plus grande que celle des micelles.

Les résultats que nous avons exposés sont en excellent accord avec les travaux d'Ekwall [(1), (2), (3), (6)] concernant la structure de micelles de type inverse dans la phase L_2 du ternaire *n*-octanoate décanol-eau, mais pour la concentration la plus faible en décanol, nous n'avons pas pu mettre en évidence un quelconque changement dans la taille ou la forme des micelles. Des mesures sont en cours au laboratoire pour décrire plus précisément les changements de structure intervenant dans la phase L_2 de ce système, d'autres ternaires sont également étudiés.

Il semble que la méthode d'autodiffusion est particulièrement adaptée à l'étude des structures des micelles inverses.

(*) Séance du 10 novembre 1975.

(1) P. Ekwall, *J. Colloid and Interface Sci.*, 29, 1969, p. 16.
(2) P. Ekwall et L. Mandel, *Acta. Chem. Scan.*, 21, 1967, p. 1612.
(3) P. Ekwall et P. Solyom, *Acta Chem. Scan.*, 21, 1967, p. 1619.
(4) B. Lindman et B. Brun, J. *Colloid Interface Sci.*, 42, 1973, p. 388.
(5) N. Kamenka, B. Lindman et B. Brun, *Colloid an Polymer Sci.*, 252, 1974, p. 144.
(6) P. Ekwall et G. Gillberg, *Acta. Chem. Scan.*, 21, 1967, p. 1630.

B. L. :
The Lund Institute of Technology, Chemical Center,
P. O. B. 740, S 2007 *Lund* 7,
Suède;

N. K. et H. F. :
Laboratoire des Interactions moléculaires,
Université des Sciences et Techniques
du Languedoc,
place Eugène-Bataillon,
34060 *Montpellier Cedex.*

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Cinétique d'absorption des ions par un polymère soumis à un champ électrique.* Note (*) de M. **Noël Felici**, transmise par M. Louis Néel.

La théorie mécanique de l'absorption permet de retrouver l'allure du phénomène en accord qualitatif avec l'expérience, et peut donner un moyen nouveau d'étudier la structure des polymères.

Dans une précédente Note, j'ai montré que l'absorption intense des ions d'un liquide par un polymère solide en contact avec lui, et soumis à un champ électrique alternatif, s'expliquait par l'irrégularité de structure de ce genre de solide. Cette irrégularité peut être représentée schématiquement, quant à ses conséquences pour le mouvement des ions, par des fluctuations $\sim \Delta K$ de la mobilité K de ces derniers. Si le polymère est à l'état vitreux, sa structure est pratiquement invariable dans le temps et les fluctuations de mobilité sont caractérisées par la distance λ que l'ion peut parcourir avant que cette mobilité ne change. Le temps θ correspondant dépend évidemment du champ E et devient très grand quand $E \to 0$. A l'état caoutchoutique, θ croît encore quand E décroît, mais atteint probablement une limite quand $E \to 0$, en raison des variations spontanées de structure.

Comparaison continu-alternatif, — La pénétration des ions sous champ alternatif est $\sim \sqrt{Dt}$ tandis qu'en continu on aurait KE t. Le rapport $\sqrt{Dt}/\mathrm{KE}\,t \sim (\Delta K/K)\sqrt{\theta/t} \ll 1$. L'expérience montre au contraire que l'absorption en continu est beaucoup plus lente.

Une première raison de ce paradoxe est l'apparition de fortes charges spatiales dans le polymère en continu alors qu'en alternatif les ions des deux signes sont absorbés en quantités égales et qu'aucune distorsion du champ dans le solide n'en résulte. Cependant, un examen des ordres de grandeur montre que cette explication ne suffit pas. En effet, l'épaisseur des feuilles de polymère utilisées dans les expériences est très petite (dizaines de microns) et la distorsion de champ, même si elle dépassait 1 MV/cm, pourrait être aisément compensée par un relèvement de la tension appliquée, du moins jusqu'au claquage de la feuille.

En fait, il y a lieu de penser que les ions se déplacent plus difficilement en continu qu'en alternatif dans le matériau polymérique, en raison de l'extrême sinuosité du labyrinthe qu'ils doivent parcourir. Sous tension continue, ils se trouvent tôt ou tard bloqués en des points où, pour se dégager, il leur faudrait marcher contre la force électrique. Sous tension alternative de fréquence suffisante, le problème ne se pose évidemment pas.

L'importance de la « tortuosité » du labyrinthe polymérique pour le déplacement des ions est illustrée par l'effet comparé du degré de cristallinité des polymères sur la diffusion des espèces neutres et sur leur conductibilité en continu.

On est d'accord pour admettre que les zones cristallines sont impénétrables à la fois aux ions et aux molécules diffusantes. Conductibilité et diffusion décroissent en effet lorsque la cristallinité croît, mais de façon très différente. Si l'on désigne la fraction cristalline par X, la diffusion varie en gros comme $1-X$ tandis que la conductibilité en continu décroît beaucoup plus vite selon une loi en $\exp(-k\,X)$ avec $k \gg 1$ ([1]).

Il est à noter que Tobazéon et Gartner ont trouvé, quant à l'effet de la cristallinité sur l'absorption mécanique en alternatif, des ordres de grandeur comparables à ceux relevés pour la diffusion vraie ([2]).

EFFET DE LA TENSION ET DE LA FRÉQUENCE SUR LE COEFFICIENT DE DIFFUSION STRUCTURELLE. — Le coefficient D et le temps θ ne sont pas indépendants des facteurs électriques et, avant de tenter une appréciation semi-quantitative des phénomènes d'absorption, il convient de discuter cette dépendance.

Nous savons que notre schéma d'une mobilité fluctuant symétriquement autour d'une valeur moyenne se trouve en défaut lorsque le champ est appliqué assez longtemps pour que les ions atteignent des positions de blocage. Si L est la longueur moyenne (projetée sur le champ) qu'un ion doit parcourir pour cela, les fréquences nettement inférieures à KE/L donneront une absorption affaiblie, et nous les laisserons de côté.

Considérons le cas où KE/ω ne dépasse pas L mais est nettement supérieur à λ. Nous l'appelerons pour simplifier « domaine des basses fréquences » bien que E intervienne autant que ω. Alors le coefficient D a sensiblement la valeur calculée dans notre précédente Note, $D \sim (\Delta K/K)^2 \, KE\, l$, la vitesse aléatoire $u \sim E\,\Delta K$; et $\theta \sim \lambda/KE$. Il paraît assez raisonnable de prendre $\Delta K/K \sim 1$. Dans ces conditions, la longueur de transport l précédemment définie devient identique à λ et $u \sim KE$.

Si au contraire $KE/\omega < \lambda$ (hautes fréquences) l'ion reste dans une zône de mobilité presque constante et θ croît très vite avec ω. Cette croissance est indéfinie à l'état vitreux; à l'état caoutchoutique, il est vraisemblable que θ tend vers une limite supérieure. En ce qui concerne le coefficient D et la vitesse u, leurs valeurs sont différentes des précédentes. En effet, l'ion va osciller pendant un grand nombre de périodes avant de connaître un changement de mobilité, au lieu d'en subir plusieurs par période. Il décrira donc pendant le temps θ un grand nombre de cycles d'amplitude KE/ω. Puis, lorsque la mobilité variera de μ ce cycle sera déplacé (selon la phase au moment du changement de mobilité) et son centre sera décalé de façon aléatoire d'une quantité $\sim E\,\Delta K/\omega$ (au lieu de $E\,\theta\,\Delta K$). Par suite, après un temps $t \gg \theta$ on observera une diffusion structurelle de coefficient $D_{HF} \sim (\Delta K/K)^2 (K^2 E^2/\omega^2 \theta)$ au lieu de $D_{BF} \sim (\Delta K/K)^2 \, KE\, l$. La vitesse aléatoire u dans le solide sera $E\,\Delta K/\omega\theta$ au lieu de $E\,\Delta K$.

Nous allons maintenant évaluer le partage des ions entre solide et liquide en régime permanent ainsi que la vitesse d'absorption.

BASSES FRÉQUENCES. — Nous prendrons $D = (1/10)\, KE\, l$ en raison du coefficient numérique résultant du calcul de $\overline{\mu}^2$. D'autre part $u \sim KE$ $(\Delta K/K \sim 1)$. Comme $u' = \beta\, K'\, E'$, on a, à l'interface, $c/c' = \alpha\beta\, K'\, E'/KE$. D'autre part $E'/E = z'/z$; z et z' étant les impédances spécifiques des deux milieux. Pour le solide (toujours relativement isolant) $z = 1/\varepsilon\omega$, ε étant sa permittivité. Pour le liquide $z' = 1/\gamma'$ (γ' conductivité) s'il est fortement chargé en ions ($\operatorname{tg} \delta' \gg 1$) et $1/\varepsilon' \omega$ s'il est suffisamment isolant ($\operatorname{tg} \delta' \ll 1$).

Liquide conducteur. — $E'/E = \varepsilon\omega/\gamma'$ mais $\gamma' = \beta\, K'\, c'$. De $c/c' = \alpha\beta\, K'\, E'/KE$ on tire $c = \alpha\varepsilon\omega/K$ ou $\gamma/\varepsilon\omega = \alpha$; $\operatorname{tg} \delta = \alpha$.

L'absorption aura lieu si $\operatorname{tg} \delta < \alpha$ condition facilement réalisée si le solide est assez isolant (d'autant mieux que ω est plus grand) à moins que α ne soit très petit.

Liquide isolant. — Alors $z'/z = \varepsilon/\varepsilon'$, $c/c' = (\alpha\beta)(K'\,\varepsilon/K\,\varepsilon')$ ou $\operatorname{tg} \delta = \alpha \operatorname{tg} \delta'$.

Pour que l'absorption ait lieu $\operatorname{tg} \delta < \alpha \operatorname{tg} \delta'$ ou $\tau > \tau'/\alpha$ en posant $\tau = \varepsilon/\gamma$. Cette condition impose une limite à l'efficacité de la désionisation. Par exemple, si le liquide est du nitrobenzène de résistivité $10^{11}\ \Omega$.cm, il faudra (si $\varepsilon/\varepsilon_0 = 1{,}8$ et $\beta \sim 1$) que la résistivité du solide soit supérieure à $4.10^{12}/\alpha\ \Omega$.cm pour que l'absorption ait encore lieu. Si $\alpha = 1/25$

cela fait 10^{14} Ω.cm. Si l'on suppose que le volume du liquide est k fois celui du solide et ce dernier dénué d'ions au départ, on aura, si le liquide est très largement désionisé à la fin, $c = kc'_i$, c'_i désignant la concentration initiale du liquide; sa concentration finale c'_f sera c'_f et $c'_f/c'_i = \varepsilon' k \mathrm{K}/\alpha\beta\varepsilon \mathrm{K}'$ si $\alpha = 1/20$; $\varepsilon'/\varepsilon = 20$; $\mathrm{K}/\mathrm{K}' = 10^{-6}$; $\beta = 1$; $k = 10$ il vient $c'_f/c'_i = 4.10^{-3}$. L'efficacité de la désionisation serait accrue si le solide était sans cesse renouvelé.

Vitesse d'absorption. — Pendant la phase évolutive de l'absorption, la concentration c des ions n'est pas uniforme dans le solide. A l'interface, on a très sensiblement $c = \alpha c' u'/u$ puis c décroît vers l'intérieur. Si le champ est appliqué depuis le temps t, la profondeur de pénétration des ions dans le solide $\sim \sqrt{\mathrm{D}t}$ et le flux entrant $i_a \sim c\,\mathrm{D}/\sqrt{\mathrm{D}t}$ ou plus précisément $i_a = c\sqrt{\mathrm{D}/\pi t}$; remplaçant c et D par leurs expressions, il vient $i_a = \alpha c' u' \sqrt{\theta/2\pi t}$ qui caractérise la cinétique d'absorption. Mais $u' = \beta \mathrm{K}' \mathrm{E}'$ et on obtient $i_a = \alpha\beta c' \mathrm{K}' \mathrm{E}' \sqrt{\theta/2\pi t}$ or $\beta c' \mathrm{K}' \mathrm{E}'$ est la composante active du courant dans le liquide; le courant total $i = \beta c' \mathrm{K}' \mathrm{E}'/\sin\delta'$ d'où la formule générale $i_a = \alpha i (\sin\delta')\sqrt{\theta/2\pi t}$. Ceci peut s'écrire également $i_a \sim i\alpha\sqrt{l/\mathrm{KE}\,t}\sin\delta'$; supposons $\sin\delta' \sim 1$ (liquide conducteur). Une valeur plausible de l est $l = 100$ Å $= 10^{-6}$ cm qui donne $\mathrm{D} \sim 10^{-11}$ cm²/s pour $\mathrm{E} = 10^6$ V/cm; $\mathrm{K} = 10^{-10}$ cm²/V.s; si $t = 100$ s; $\alpha = 10^{-2}$; $i_a/i \sim 10^{-4}$ ce qui est comparable aux vitesses d'absorption observées.

Avec $\mathrm{D} \sim 10^{-11}$ cm²/V.s, au bout de $t = 10^5$ s (1 jour) $\sqrt{\mathrm{D}t} \sim 10^{-3}$ cm $= 10$ μ. Une feuille de cette épaisseur est entièrement envahie par les ions.

HAUTES FRÉQUENCES. — La condition d'absorption $\mathrm{tg}\,\delta < \alpha$ est remplacée par $\mathrm{tg}\,\delta < \alpha\omega\theta$ et le courant d'absorption reste $i_a = \alpha i (\sin\delta')\sqrt{\theta/2\pi t}$.

Ainsi, les hautes fréquences sont toujours plus favorables que les basses puisque $d\theta/d\omega > 0$. Toutefois c ne peut croître sans limite, et possède une borne supérieure c_m. Lorsqu'elle est atteinte, le courant d'absorption

$$i = c_m\sqrt{\mathrm{D}/\pi t} \sim c_m\sqrt{\mathrm{K}^2\mathrm{E}^2/\omega^2\theta t}$$

décroît rapidement si ω continue à augmenter et le phénomène d'absorption disparaît lorsque ω dépasse de beaucoup la valeur pour laquelle c atteint c_m, c'est-à-dire $c_m = \alpha(\omega\theta)\omega\varepsilon/\mathrm{K}$ ou $\omega^2 = 1/\alpha\theta\tau_m$; τ_m étant le temps de relaxation minimum $\tau_m = \mathrm{K}\,c_m/\varepsilon$.

En résumé, l'absorption est un phénomène universel, qui est certain dès que la pénétrabilité n'est pas nulle ($\alpha \neq 0$), car l'irrégularité de structure conduisant à la dispersion est présente, à des degrés divers, dans tous les polymères. L'analogie de la diffusion structurelle avec la diffusion turbulente et celle due à l'écoulement d'un liquide à travers un milieu poreux mérite d'être soulignée.

Ce phénomène peut-il être mis à profit pour des applications industrielles ? C'est probable mais il est clair, d'après ce qui précède, que son efficacité ultime, comme moyen de désionisation, a toutes chances d'être inférieure à celle de l'électrodialyse entre membranes échangeuses d'ions et en courant continu. Cependant, le fait qu'on puisse utiliser le courant alternatif et des polymères très variés est un élément favorable. On pourrait aussi améliorer l'effet en renouvelant sans cesse la surface absorbante.

D'autre part, et dans la mesure où la théorie mécanique précédente se trouvera confirmée, il sera possible d'obtenir des informations sur les propriétés structurales des polymères. Etant donné que la mobilité moyenne des ions absorbés est accessible à l'expérience par des mesures de tg δ, on pourrait exploiter les variations avec la fréquence, etc, pour accéder à des grandeurs comme L, λ, et α.

(*) Séance du 10 novembre 1975.

(1) B. I. Sajine, *Propriétés électriques des polymères*, Éditions « Chimie », Léningrad, 1970, p. 75.

(2) R. Tobazeon, Communication verbale.

C.N.R.S.,
Laboratoire d'Électrostatique,
166 X
38042 *Grenoble Cedex*.

CATALYSE. — *Étude calorimétrique de la réaction de mélanges* $CO-O_2$, *excédentaires en oxyde de carbone, au contact de l'oxyde de nickel à* 200°C. Note (*) de MM. **Pierre C. Gravelle**, **Georges Marty** et **Stanislas J. Teichner**, présentée par M. Georges Champetier.

L'analyse des résultats calorimétriques à 200°C de la réaction de mélanges d'oxyde de carbone et d'oxygène, excédentaires en oxyde de carbone (resp. 10 et 52 %), au contact d'un oxyde de nickel divisé, comme catalyseur, démontre que la réaction procède par un mécanisme d'oxydo-réduction de la surface du solide.

La chaleur dégagée par une réaction catalysée est, lorsque le régime stationnaire est atteint, égale à la chaleur produite par la même réaction effectuée à la même température en l'absence de catalyseur. La chaleur mesurée lorsque le régime stationnaire n'est pas atteint est, par contre, fréquemment différente de celle prévue, par suite de l'existence de phénomènes secondaires : adsorption des réactifs ou des produits, modifications du catalyseur. L'étude calorimétrique de la réaction peut alors apporter des informations sur ces phénomènes secondaires et, par suite, sur le mécanisme de la réaction catalytique elle-même. Le but de la présente Note est de montrer l'application de cette méthode dans le cas de la réaction de mélanges d'oxyde de carbone et d'oxygène, excédentaires en oxyde de carbone, au contact de l'oxyde de nickel à 200°C.

Le calorimètre à flux de chaleur, ainsi que l'appareillage volumétrique annexe, ont été décrits antérieurement ([1]). Les échantillons d'oxyde de nickel (80 à 100 mg) ont une composition très proche de la stœchiométrie normale ([2]); leur surface spécifique est de 142 m^2/g. Deux mélanges gazeux, 30 % O_2-70 % CO et 16 % O_2-84 % CO, ont été utilisés.

A 200°C, l'oxyde de carbone réduit l'oxyde de nickel en nickel métallique ([3]). Lorsque de petites doses d'oxyde de carbone sont introduites successivement au contact d'un échantillon d'oxyde de nickel placé dans le calorimètre à 200°C, chaque dose réagit totalement et la quantité correspondante de gaz carbonique est condensée dans le piège froid, placé à proximité de l'échantillon. Les chaleurs enregistrées sont présentées sur la figure 1. Pour des pourcentages de réduction compris entre 1,5 et 6 %, la chaleur de réduction reste proche de 25 kcal/mole CO.

La réaction de petites doses du mélange réactionnel (70 % CO-30 % O_2), introduites successivement au contact d'un échantillon fraîchement préparé d'oxyde de nickel, placé dans le calorimètre à 200°C, produit des courbes calorimétriques composées d'un pic exothermique prolongé généralement par une courbe endothermique étalée. Comme dans le cas de la réduction du solide par l'oxyde de carbone pur, la désorption des dernières fractions du gaz carbonique est toujours plus lente par conséquent, que les interactions entre les réactifs et le catalyseur. La réaction de chaque dose est cependant totale, la pression finale après la réaction de chaque dose étant très faible ($\sim 10^{-4}$ Torr). L'oxyde de carbone en excès (10 %) dans le mélange réduit donc la surface de l'échantillon. Ainsi, dans le cas d'une expérience (*fig.* 2) au cours de laquelle $\sim$ 35 cm^3 de mélange ont été introduits, par doses successives au contact d'un même échantillon d'oxyde de nickel, le taux de réduction atteint finalement par le solide est de $\sim$ 1,2 %. L'intégration des courbes calorimétriques produites par la réaction de petites doses du mélange fournit les chaleurs indiquées sur la figure 2.

La chaleur enregistrée lors de la réaction de chaque dose est évidemment la somme des chaleurs produites par les différentes réactions ou interactions s'effectuant au cours de la consommation du mélange réactif contenu dans la dose. Il est ainsi possible de considérer (*première hypothèse*) que la chaleur expérimentale est constituée, d'une part, de la chaleur dégagée par la réaction catalytique de tout l'oxygène (30 %) présent dans le mélange avec la quantité stœchiométrique d'oxyde de carbone (60 %), sans qu'il en résulte une modification du catalyseur et, d'autre part, de la chaleur dégagée par l'interaction de

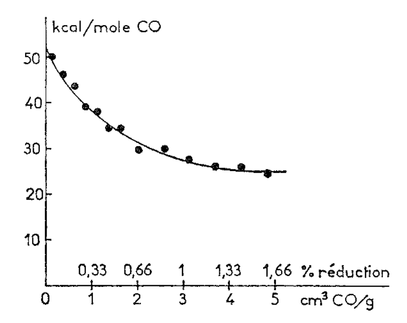


Fig. 1. — Chaleurs différentielles de réduction à 200°C d'un oxyde de nickel divisé, par l'oxyde de carbone.

l'oxyde de carbone en excès (10 %) avec le solide, déjà partiellement réduit lors de la réaction des doses précédemment introduites. Comme la chaleur dégagée par la combustion de l'oxyde de carbone à 200°C (67,8 kcal/mole CO) et la chaleur produite par la réduction superficielle des échantillons d'oxyde de nickel par l'oxyde de carbone à 200°C (*fig.* 1) sont connues, il est possible de calculer, dans le cas de l'interaction de chaque dose avec le catalyseur, la quantité de chaleur qui, avec cette hypothèse, devrait être produite. Les résultats des calculs, effectués pour l'interaction de certaines doses de mélange au cours de l'expérience résumée sur la figure 2, c'est-à-dire au contact d'un catalyseur présentant un taux de réduction superficielle variable, sont présentés dans le tableau (ligne 4). L'écart important entre valeurs calculées et expérimentales (tableau, ligne 2) des chaleurs d'interaction conduit à abandonner l'hypothèse précédente.

TABLEAU

Chaleurs produites par l'interaction du mélange, contenant 70 % CO, 30 % O_2, *avec l'oxyde de nickel à* 200°C

Taux de réduction préalable du catalyseur (%)	0	0,066	0,13	0,20	0,26	0,8	1,17
Chaleur expérimentale d'interaction (*fig.* 2) (kcal/mole de mélange)	70	66	62	61	60	58	57
Chaleur expérimentale de réduction (*fig.* 1) (kcal/mole CO)	52	48	44	42	40	30	27
Chaleur calculée d'interaction (kcal/mole de mélange)							
première hypothèse	45,9	45,5	45,1	44,9	44,7	43,7	43,4
deuxième hypothèse	70,6	67,8	64	63,6	62,2	55,2	53,1

Il peut être supposé alors (*deuxième hypothèse*) que tout l'oxyde de carbone (70 %) contenu dans chaque dose de mélange réagit avec le solide et que l'oxygène (30 %) du mélange réoxyde partiellement le métal formé. Des expériences préalables ([4]) ont montré que, d'une part, l'oxyde de nickel partiellement réduit au préalable présente une grande réactivité vis-à-vis de l'oxyde de carbone et que, d'autre part, la réoxydation, par l'oxygène, du métal formé produit $\sim$ 114 kcal/mole O_2, chaleur de formation de l'oxyde de nickel massif. Il est donc possible de calculer la chaleur qui devrait, selon cette hypothèse, être produite pendant l'interaction de chaque dose avec le catalyseur. Les calculs ont été effectués

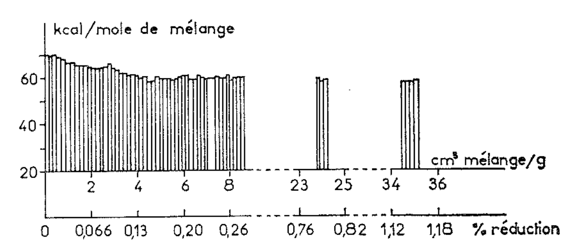


Fig. 2. — Chaleurs produites par la réaction, à 200°C, d'un mélange contenant 30 % O_2 et 70 % CO au contact d'un oxyde de nickel divisé.

pour les mêmes doses de mélange réactionnel que dans le cas de la première hypothèse (tableau, ligne 5). Un accord très satisfaisant apparaît entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées (l'incertitude sur les valeurs expérimentales peut être estimée à $\pm$ 3 et à $\pm$ 5 kcal/mole sur les valeurs calculées). Cette concordance constitue donc la preuve que les interactions superficielles se produisant lors de l'admission des doses successives du mélange contenant 70 % d'oxyde de carbone et 30 % d'oxygène sont bien celles qui ont été supposées pour effectuer les calculs (réduction de NiO par l'oxyde de carbone et réoxydation partielle du nickel formé par l'oxygène).

Pour généraliser les résultats présentés ci-dessus, une étude calorimétrique semblable a été effectuée en utilisant un mélange réactionnel contenant 84 % d'oxyde de carbone et 26 % d'oxygène. Avant l'introduction des premières doses de mélange, l'échantillon d'oxyde de nickel utilisé comme catalyseur a été réduit partiellement par le même mélange gazeux, excédentaire en oxyde de carbone (taux de réduction préalable : 5,8 %). Les chaleurs produites par la réaction de doses de mélange introduites ensuite successivement sont approximativement constantes. Leur valeur est 43 $\pm$ 3 kcal/mole de mélange. Des calculs identiques à ceux présentés dans le tableau peuvent être effectués. De nouveau, la chaleur calculée à partir de la première hypothèse (34,7 kcal/mole) est en désaccord avec l'expérience, alors que la seconde hypothèse fournit une valeur (39,2 kcal/mole) plus proche dela valeur expérimentale.

Les résultats de l'étude calorimétrique présentée dans cette Note permettent de proposer les conclusions suivantes :

(*a*) L'interaction entre des mélanges d'oxyde de carbone et d'oxygène, excédentaires en oxyde de carbone, et l'oxyde de nickel, à 200°C, produit, tout comme des réductions et réoxydations successives, la recristallisation du solide, initialement très divisé. Cette conclusion résulte du fait que la chaleur expérimentale de réoxydation du solide partiellement réduit ainsi que la chaleur de réoxydation qu'il convient d'introduire dans les

calculs selon la seconde hypothèse (tableau) sont proches de la chaleur de formation de l'oxyde de nickel massif. Les chaleurs expérimentales de la réduction de l'oxyde divisé, par l'oxyde de carbone (*fig.* 1) sont, par contre, plus élevées que la valeur prévue, par la thermodynamique, pour la réduction de l'oxyde de nickel massif (10,63 kcal/mole).

(*b*) Lorsque le mélange réactionnel contient un excès, même faible (10 %), d'oxyde de carbone, la réaction s'effectue selon un mécanisme d'oxydo-réduction : l'oxyde de carbone, présent dans le mélange réduit à 200°C l'oxyde de nickel catalyseur; l'oxygène le réoxyde partiellement. Les résultats d'une étude calorimétrique de la réaction, sur le même catalyseur à 200°C, de mélanges stœchiométriques ou excédentaires en oxygène, qui feront l'objet d'une prochaine publication ([5]), démontrent, par contre, que dans ce cas, la réaction s'effectue en phase adsorbée. Il apparaît donc qu'une faible modification de la composition du mélange réactionnel produit le changement du mécanisme réactionnel.

Cette conclusion peut avoir des conséquences dans le cas d'autres systèmes et notamment dans le cas des réactions d'oxydation ménagée des oléfines en présence de catalyseurs à base d'oxyde minéraux (bismuth, étain, molybdène) puisqu'il a été admis que la sélectivité vis-à-vis des aldéhydes éthyléniques (acroléine, par exemple) est liée à la participation de l'oxygène du réseau superficiel de l'oxyde, alors que l'oxygène adsorbé conduit à la combustion totale ([6]).

(*) Séance du 24 novembre 1975.

([1]) P. C. Gravelle, *Advan. Catal.*, Academic Press, 22, 1972, p. 191.
([2]) P. C. Gravelle et S. J. Teichner, *Advan. Catal.*, Academic Press, 20, 1969, p. 167.
([3]) P. C. Gravelle, G. Marty et S. J. Teichner, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1525.
([4]) G. Marty, *Thèse*, n° 715, Université de Lyon, 1970.
([5]) P. C. Gravelle, G. Marty et S. J. Teichner, *J. Chim. Phys.* (à paraître).
([6]) J. Haber et B. Grzybowska, *J. Catal.*, 28, 1973, p. 489.

Institut de Recherches sur la Catalyse,
39, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69626 *Villeurbanne*
et
Université Claude-Bernard,
Lyon I,
43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69621 *Villeurbanne.*

SPECTROCHIMIE MOLÉCULAIRE. — *Champ de force de valence du benzoate de méthyle chrome dicarbonyle thiocarbonyle.* Note (*) de M. **Paul Caillet**, présentée par M. Jean Lecomte.

Le champ de force de valence du benzoate de méthyle chrome dicarbonyle thiocarbonyle est déterminé à partir de celui du dérivé tricarbonylé. Les résultats montrent que les deux champs de force sont extrêmement voisins; ils permettent de confirmer l'attribution des fréquences et de préciser les modes de vibration et les liaisons intramoléculaires du benzoate de méthyle dicarbonyle thiocarbonyle.

Nous avons publié récemment les spectres d'absorption infrarouge et de diffusion Raman du benzoate de méthyle chrome dicarbonyle thiocarbonyle ([1]), précurseur de choix pour l'obtention de complexes à chiralité centrée sur un atome de chrome zéro. Afin de préciser les liaisons intramoléculaires dans ce composé, ainsi que les différents modes de vibration, nous avons calculé son champ de force de valence en prenant comme base celui que nous avons déterminé pour le benzoate de méthyle chrome tricarbonyle ([2]); ces deux composés possèdent en effet des structures cristallines et moléculaires extrêmement voisines [([3]), ([4])].

Bien que l'analyse du spectre ait été effectuée pour la maille cristalline élémentaire qui contient deux molécules ([1]), nous avons, comme pour le composé tricarbonylé, effectué la recherche du champ de force pour une molécule considérée comme isolée; aussi, lorsque, pour une même vibration, deux fréquences différentes étaient relevées en infrarouge et en Raman, nous avons pris la moyenne de ces valeurs pour comparer à la fréquence calculée.

Sur les 119 constantes de force principales et d'interaction que comporte le champ de force du dérivé tricarbonylé, il est nécessaire de remplacer quatre constantes principales relatives à un groupement Cr—C—O par celles qui leur correspondent pour Cr—C—S. Il suffit alors de modifier les valeurs de deux seulement des autres constantes de force — la principale ν CO et l'interaction $\nu\ CrC_i$, $\nu\ C_j O$—, pour obtenir un accord moyen entre fréquences observées et calculées supérieur à 0,5 %. Ce résultat remarquable confirme la validité de notre champ de force et montre le très grand intérêt de cette méthode pour l'attribution des spectres. L'ensemble des valeurs des constantes de force particulières au dérivé thiocarbonylé est donné dans le tableau I; les fréquences calculées sont comparées aux fréquences observées dans le tableau II.

TABLEAU I

Constantes de force particulières pour le benzoate de méthyle chrome dicarbonyle thiocarbonyle

ν CS	= 7,30 ([a])		
ν Cr—CS	= 2,30	ν CO	= 15,45 (15,25) ([b])
δ Cr—C—S	= 0,92	$\nu\ Cr{-}C_i$, $\nu\ C_j O$	= − 0,10 (− 0,15)
δ SC—Cr—CO	= 0,60		

([a]) Les constantes d'élongation sont données en md.Å^{-1}, celles de déformation en md.Å.rad^{-2}.

([b]) Les valeurs entre parenthèses sont celles du dérivé tricarbonylé.

TABLEAU II

Fréquences de vibration du benzoate de méthyle chrome dicarbonyle thiocarbonyle

Attribution	ν_{obs}	ν_{CALC}
ν CH cycle	3 100	3 102
	3 098	3 098
	–	3 093
	3 085	3 092
	3 072	3 088
ν′ *s* Me	–	3 038
ν *a* Me	–	3 000
ν *s* Me	2 960	2 952
ν *s* CO	1 970	1 970
ν *a* CO	1 924	1 923
ν C = O	1 720	1 730
ν 8 *a*	1 525	1 527
ν 8 *b*	1 508	1 511
ν 19 *a*	1 457	1 461
δ′ *s* Me		1 456
δ *a* Me	–	1 439
δ *s* Me	1 432	1 433
ν 19 *b*	1 417	1 418
ν 3	1 301	1 313
ν C–O	1 279	1 276
ν 14	–	1 250
ν CS	1 210	1 212
ν 9 *a*	1 195	1 193
r ⊥ Me	1 152	1 157
r ‖ Me	1 146	1 150
ν O–Me, ν 15	1 112	1 118
		1 108
ν 18 *b*	1 052	1 037
ν 18 *a*	1 015	1 021
ν 1, ν 12	997	993
ν 5	982	978
ν O–Me, ν 12		975
ν 17 *a*	960	971
ν 17 *b*	953	941
ν 10 *a*	885	884

Attribution	ν_{obs}	ν_{CALC}
ν 10 *b*	828	837
Ester	818	830
ν 11	765	765
γ C=O	–	692
ν 6 *a*	677	676
δ*s* Cr–C–O	660	661
δ′*a* Cr–C–O	646	640
ν 6 *b*	635	631
δ′*s* Cr–C–O	622	622
δ *a* Cr–C–O	594	604
δ Cr–C–S	–	553
γ C_1-C_E	538	552
δ′ Cr–C–S	522	525
ν 16 *a*	502	493
ν *a* Cr–CO	477	472
ν *s* Cr–CO	453	445
ν Cr–CS	428	429
ν C_1-C_E	385	379
Ester	362	354
Ester	342	327
ν *a* Cr–cycle	317	323
Ester	298	264
ν *s* Cr–cycle	279	279
τ ester	181	195
r Cr $(CO)_2$ CS	–	160
Ester	–	143
r Cr $(CO)_2$ CS	135	141
Ester	–	119
δ C–Cr–C	106	108
δ C–Cr–C	92	92
δ C–Cr–C	74	87
γ C_1-C_E		63
τ Cr $(CO)_2$ CS	54	56
τ C_1-C_E	33	39

Ce calcul permet d'attribuer les « rockings » du groupement CH_3 aux deux bandes observées à 1 152 et 1 146 cm^{-1}, et de situer les vibrations ν 6 *a* et ν 6 *b* du cycle respectivement à 677 et 635 cm^{-1}. Ces dernières valeurs sont légèrement supérieures à celles observées pour le benzoate de méthyle ([5]), mais très proches de celles du dérivé tricarbonylé ([1]).

Nous n'avons pas indiqué la distribution de l'énergie potentielle ([6]), mais seulement l'attribution des fréquences; en effet, les couplages entre les différents vibrateurs sont pratiquement identiques à ceux observés pour le dérivé tricarbonylé ([2]) : en particulier, les modes situés entre 700 et 1 000 cm^{-1} qui correspondent à des vibrations hors du plan du benzoate de méthyle font intervenir de nombreuses coordonnées.

Les fréquences correspondant aux déformations du groupement ester sont assez mal reproduites par le calcul, alors que l'accord était très satisfaisant pour le dérivé tricarbonylé. La différence de 3,5° entre les valeurs observées pour l'angle C—O—Me dans les deux

composés suffit à expliquer que des modifications soient intervenues au niveau des constantes d'interactions de la fonction ester; nous n'avons pas cherché à améliorer nos résultats par suite de données expérimentales insuffisantes pour préciser ces interactions.

Les constantes de forces, introduites pour le groupement Cr—C—S, sont bien de l'ordre de grandeur attendu; en particulier, la valeur de la constante principale νCS correspond, selon la formule de Siebert (7), à une double liaison. Nous avons montré (2) que la variation de la constante de force ν CO permettait d'étudier les effets « donneur-accepteur » des autres coordinats, aussi l'augmentation de valeur calculée, quand on passe du tricarbonyle au dicarbonyle thiocarbonyle, prouve que, globalement, le CS « donne » moins d'électrons au métal que le CO. Ceci est dû, selon Richards (8), au fait que CS, meilleur donneur σ que CO, est surtout meilleur accepteur π. Ces conclusions sont encore confirmées par la valeur de la constante de force νCr—CS plus élevée de 0,3 md.$Å^{-1}$ que celle de la liaison Cr—CO.

L'ensemble de nos résultats montre l'importance d'un tel calcul pour confirmer l'attribution des spectres, indiquer les différents modes de vibration et préciser les liaisons chimiques intramoléculaires.

(*) Séance du 17 novembre 1975.
(1) P. CAILLET et G. JAOUEN, *J. Organomet. Chem.*, 91, 1975, p. C 53.
(2) P. CAILLET, *J. Organomet. Chem.*, 1975 (sous presse).
(3) O. L. CARTER, A. T. MCPHAIL et G. A. SIM, *J. Chem. Soc.*, (A), 1967, p. 1619.
(4) J. Y. SAILLARD, G. LE BORGNE et D. GRANDJEAN, *J. Organomet. Chem.*, 94, 1975, p. 409.
(5) P. CAILLET et M. T. FOREL, *J. Chim. Phys.*, 1975, 72, p. 522.
(6) La distribution de l'énergie potentielle peut être demandée à l'auteur.
(7) H. SIEBERT, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 275, 1954, p. 225.
(8) W. G. RICHARDS, *Trans. Farad. Soc.*, 63, 1967, p. 257.

Laboratoire de Chimie minérale B,
Équipe associée au C.N.R.S. n° 139,
Université de Rennes,
avenue du Général-Leclerc,
B. P. n° 25 A,
35031 *Rennes Cedex.*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Phénomènes d'adoucissement et de durcissement affectant, à basse température, les solutions solides cubiques centrées fer-titane.* Note (*) de MM. **Patrick Dubots** et **Georges Cizeron** présentée par M. Georges Chaudron.

L'addition de titane au fer favorise la nucléation des décrochements (kinks) et se traduit par un adoucissement de la solution solide α aux basses températures. Par contre, aux températures voisines de l'ambiante, le soluté gêne le déplacement des segments de dislocations à caractère coin, ce qui provoque le durcissement observé.

L'étude des propriétés mécaniques de solutions solides fer-titane aux températures inférieures à l'ambiante permet de mettre en évidence deux effets contraires de l'addition du soluté. De fait, les courbes traduisant les variations de la composante thermique τ^* de la contrainte critique de cisaillement résolue τ, pour différentes teneurs en titane (*fig.* 1), peuvent être divisées en :

– une première portion A (températures les plus basses) où il se produit un *adoucissement* au fur et à mesure que la teneur en titane croît;

– une seconde portion B (températures voisines ou supérieures à l'ambiante) où l'on note au contraire un léger *durcissement*.

Il faut noter que l'alliage choisi comme base de comparaison contient 0,12 % en poids de titane; nous avons montré antérieurement ([1]) que cette faible addition permet de s'affranchir de l'influence des interstitiels présents, l'effet spécifique du soluté en excès pouvant être ensuite étudié, par exemple dans le cas des alliages contenant respectivement 1,86 et 3,14 % de titane.

En nous fondant sur le modèle de Sato et coll. ([2]), nous avons interprété par ailleurs ([3]) l'adoucissement observé; selon ce modèle, le déplacement d'une dislocation-vis – qui se produit par un mécanisme de Peierls – est contrôlé, d'une part par la contrainte τ_N nécessaire à la nucléation d'un double décrochement, d'autre part par la contrainte τ_S nécessaire pour qu'un décrochement ainsi créé se propage le long de la dislocation. Aux basses températures la déformation est contrôlée par τ_N, composante dont la valeur est abaissée quand un atome de soluté se trouve dans le champ de la dislocation : de cet effet résulte l'adoucissement observé de la solution solide par rapport au comportement du solvant pur. Un accord satisfaisant a été obtenu, dans la portion A des courbes de la figure 1, entre les résultats expérimentaux et les courbes théoriques déduites du formalisme proposé par Sato.

Inversement, aux températures plus élevées, la composante τ_S devient supérieure à τ_N et sa valeur croît lorsque des atomes de soluté sont présents; dès lors, il doit en résulter un durcissement de l'alliage comparé au solvant pur : nous avons effectivement observé un tel effet; cependant, l'accord entre les prévisions théoriques du modèle de Sato et les valeurs expérimentales est loin d'être satisfaisant ([3]). Ceci nous a donc conduits à envisager une autre hypothèse basée sur le fait que l'augmentation de τ_S en fonction de l'addition d'un soluté implique une interaction soluté-dislocation, ce qui revient à s'orienter vers un modèle théorique du type extrinsèque.

Dans ce contexte, nous avons considéré le modèle proposé par Frank ([4]), dans lequel la forte augmentation des propriétés mécaniques aux basses températures a été reliée aux

interactions élastiques à courte distance qui se produisent entre les dislocations et les distorsions de symétrie « tétragonale » créées autour des interstitiels; les résultats expérimentaux trouvés par Frank dans le cas du fer-α chargé en interstitiels ([5]) vérifient les prévisions théoriques de son modèle. Toutefois, il est certain que les distorsions introduites par la substitution d'un atome — qui ont alors une symétrie sphérique — sont plus faibles que celles liées à la présence d'atomes interstitiels. Compte tenu de cette réserve, nous

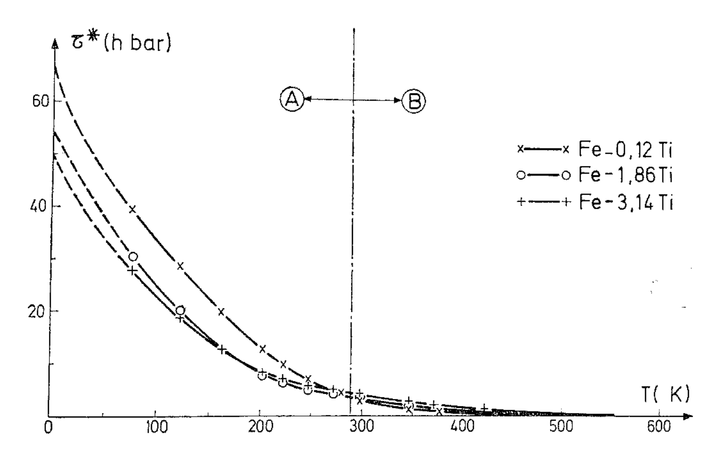


Fig. 1. — Variations de la composante thermique τ^* en fonction de la température.

avons cependant tenté d'interpréter nos résultats expérimentaux sur la base de ce modèle, en considérant que, dans le cas des solutions solides fer-titane, les distorsions — notamment celles dues à l'effet de taille — peuvent être suffisamment importantes.

Le formalisme mathématique de Frank ([4]) est d'application délicate. Nous avons donc sensiblement modifié les équations en définissant, par analogie à la contrainte de Peierls, une « contrainte de Frank » τ_F, contrainte maximale s'opposant au mouvement de la dislocation à O (K), ce qui nous a conduits à l'expression suivante :

(1) $$\frac{T}{T_F} = 1 - 2,953\left(\frac{\tau^*}{\tau_F}\right)^{2/3} + 1,953\left(\frac{\tau^*}{\tau_F}\right),$$

où T_F est la température correspondant à $\tau^* = 0$. De l'équation (1), on déduit une courbe théorique $T/T_F = f(\tau^*/\tau_F)$ à partir de laquelle, en considérant pour valeur de T_F celle de la température à laquelle τ_F s'annule effectivement sur la courbe expérimentale $\tau^* = f(T)$ (*fig.* 1), il est possible de déterminer une contrainte τ_F permettant de tracer une courbe théorique $\tau^* : f(T)$ et de situer les points obtenus expérimentalement par rapport à cette dernière courbe.

Nous avons représenté à titre d'exemple la courbe obtenue dans le cas de l'alliage à 1,86 % en poids de titane (courbe 1, *fig.* 2); on constate que les points expérimentaux se placent très correctement sur la portion droite de la courbe théorique. Malgré cet accord, des objections peuvent être formulées : notamment, il convient de rappeler que le modèle a été conçu pour traduire les conséquences de distorsions de symétrie « tétragonale » et non sphérique; en outre, on sait que l'interaction entre une dislocation-vis et un défaut de symétrie sphérique est négligeable ([6]). En réalité, si l'on tient compte du fait que notre

raisonnement est basé sur une interaction décrochements-atome de soluté et que les décrochements ont un caractère-coin, on conçoit que, dans ce cas, l'interaction puisse être notable. D'autre part, lorsque les forces de Peierls sont faibles, c'est-à-dire aux températures les plus élevées considérées, les dislocations-coin deviennent mobiles, ce qui justifie que le mécanisme considéré ci-dessus apparaisse plausible.

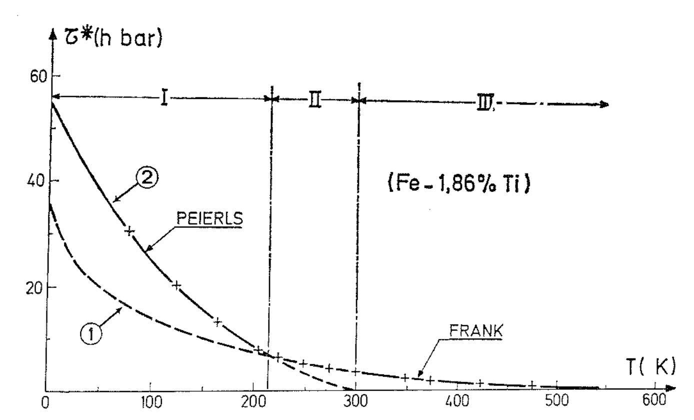


Fig. 2. — Comparaison entre les points expérimentaux et les courbes théoriques déduites des mécanismes de Peierls et de Frank.

Les considérations précédentes nous amènent à distinguer trois comportements possibles des alliages considérés à basse température :

— dans le domaine III (*fig.* 2), la déformation est contrôlée par le déplacement des dislocations-coin qui interagissent fortement avec les atomes de soluté; lorsque la température s'abaisse, la part de l'activation thermique diminue et la composante τ^* croît; par ailleurs, lorsque la concentration en soluté augmente, le nombre d'obstacles croît, et τ^* est accrue : il y a durcissement;

— dans le domaine II, les forces de Peierls deviennent plus notables; la nucléation des décrochements (kinks) est aisée, et le déplacement des dislocations-vis est alors contrôlé par la contrainte nécessaire à la propagation latérale des décrochements, ces décrochements étant en fait des composantes-coin; c'est donc toujours le mécanisme de Frank qui est prépondérant;

— dans le domaine I, la contrainte nécessaire à la nucléation d'un décrochement devient notable et sa valeur excède celle nécessaire pour franchir l'obstacle représenté par un atome de soluté; par suite, dès que la nucléation se produit, le décrochement se propage aussitôt. Là aussi, lorsque la température s'abaisse, la part de l'activation thermique décroît et la contrainte τ^* augmente; au contraire, lorsque la concentration croît, la contrainte τ^* diminue car la présence d'un atome de soluté favorise la nucléation : il y a alors adoucissement.

Les propriétés mécaniques des solutions solides cubiques centrées Fe-Ti à basse température apparaissent donc comme relevant de la compétition entre deux mécanismes : le mécanisme de Peierls (explicité par le modèle de Sato) et celui de l'interaction soluté-dislocation (modèle de Frank), le premier étant prépondérant aux températures les plus basses.

(*) Séance du 10 novembre 1975.

(1) P. Dubots et G. Cizeron, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 841.
(2) A. Sato et M. Meshii, *Acta Met.*, 21, 1973, p. 753.
(3) P. Dubots et G. Cizeron, *Acta Met.*, 23, 1975, p. 703.
(4) W. Frank, *Z. Natur.*, 22 *a*, 1967, p. 365.
(5) W. Frank, *Phys. Stat. Sol.*, 19, 1967, p. 239.
(6) W. R. L. Fleischer, *Acta Met.*, 11, 1963, p. 203.

Laboratoire de Métallurgie,
I.N.S.T.N.,
C.E.N. de Saclay,
B. P. n° 6,
91190 *Gif-sur-Yvette*
et
Laboratoire de Structure
des matériaux métalliques,
Université Paris XI,
Bât. 465,
91405 *Orsay.*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Purification du magnésium par distillation sous vide* (1). Note (*) de MM. **Gilles Revel, Jean-Louis Pastol** et **Jean-Claude Rouchaud,** présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude a été faite sur des échantillons de magnésium déjà purifiés industriellement par sublimation. La distillation élimine la plupart des impuretés encore présentes. La fraction purifiée représente 70 à 90 % de la charge initiale. Parmi les quarante éléments dosés par activation, seul le zinc est décelé à des teneurs supérieures à 10^{-6}.

Le magnésium de haute pureté intéresse de très nombreux domaines : métallurgie, physique du solide, énergie atomique, chimie organique, biologie... La méthode de la fusion de zone permet l'élimination de la plupart des impuretés encore présentes dans les échantillons industriels les plus purs (2). Cependant certains éléments comme le manganèse ont une différence de solubilité entre les phases solide et liquide du magnésium peu favorable à leur déplacement le long des barreaux au cours des passages de zone. Une autre méthode de purification doit être mise en œuvre pour l'élimination de ces éléments.

L'examen des courbes : tension de vapeur-température, du magnésium et de ses principales impuretés ainsi que certains travaux antérieurs [(3) à (6)] nous ont incités à étudier la distillation sous vide comme méthode de purification.

Nous avons construit une installation expérimentale capable de distiller 50 g environ de métal. Cette installation comprend un creuset et une colonne en graphite, un condenseur et des écrans en acier inoxydable. Le chauffage est assuré par un four à résistance. L'ensemble est placé sous une cloche dans laquelle la pression peut être abaissée jusqu'à 10^{-3} Torr et maintenue à cette valeur pendant la distillation. La température est enregistrée en permanence en différents points du creuset, de la colonne et du condenseur. Des conditions de traitement très reproductibles sont obtenues. Elles peuvent être modifiées en changeant la température du four, la géométrie de la colonne et la position des écrans dans le condenseur.

Parallèlement, nous avons mis au point deux méthodes d'analyse du magnésium par activation neutronique. Après 40 mn d'irradiation, nous pouvons doser en 48 h quinze éléments dans une trentaine d'échantillons. Parmi ces éléments figurent : Cu, Ga, Mn, Na et Zn que nous avons recherchés dans tous nos échantillons. Après une irradiation de huit jours et en répartissant les mesures de radioactivité sur trois semaines, nous pouvons doser une quarantaine d'impuretés dans cinq à dix échantillons. Ces dosages bénéficient des avantages de l'analyse par activation : sensibilité souvent au moins égale à 10^{-9} g, précision de 5 à 10 %, bonne sélectivité et risques d'erreur due aux pollutions très réduits. De plus, les caractéristiques nucléaires du magnésium permettent de réaliser ces analyses par spectrométrie gamma sans aucune séparation chimique et de façon semi-automatique (7).

Il est ainsi possible de mesurer les progrès de la purification d'un essai à l'autre et pour un même essai de connaître la composition du dépôt en fonction de sa position dans le condenseur, donc de la température à laquelle il s'est formé. La fraction déposée dans la partie la plus chaude représente 70 à 90 % de la masse évaporée. Elle constitue la partie utilisable du distillat.

Les principales impuretés du magnésium préparé et purifié industriellement sont : Al, Cu, Fe, Mn, Si et Zn auxquelles peuvent s'ajouter suivant la provenance de l'échantillon : Ca, Co, Cr, Ga, Na, Sb... Nous avons constaté que la teneur de chacune de ces impuretés dans la partie utile de nos distillats est inférieure à celle du métal initial. La purification est d'autant plus importante que la teneur initiale est plus élevée. Nous avons également constaté que les mécanismes d'élimination sont très différents d'une impureté à l'autre. La connaissance de la courbe de tension de vapeur d'un élément ne suffit pas à prévoir son comportement.

Parmi les éléments plus volatils que le magnésium, nous trouvons par ordre de volatilité croissante : Zn, Na, Cd, K, Hg... Seuls Zn et Na sont décelés dans le métal initial. Après distillation, nous observons un gradient de concentration important dans le condenseur. Dans les parties les plus chaudes, les teneurs en zinc et en sodium sont inférieures à celles du métal initial et d'autant plus faibles que la quantité de magnésium distillé est plus importante. Une nouvelle distillation du dépôt permet une nouvelle purification. Le comportement de ces impuretés est conforme à ce que nous pouvions prévoir après examen de leur courbe de tension de vapeur.

Parmi les éléments moins volatils que le magnésium, nous trouvons par ordre de volatilité décroissante : Mn, Ga, Al, Cu, Cr, Fe... Nous avons plus particulièrement étudié le comportement de Mn, Ga et Cu. Pour ces trois éléments, les teneurs dans le résidu augmentent avec la quantité distillée. Les teneurs dans le condensat sont supérieures à celles que nous pouvions évaluer d'après les données thermodynamiques. L'écart avec les valeurs calculées est particulièrement important pour le cuivre. Nous constatons un léger gradient en fonction de la température de condensation, mais ce sont les parties les plus froides qui sont les plus riches tant en cuivre qu'en manganèse. De plus, la teneur dans la partie utile du distillat diminue lorsque la quantité distillée augmente et ce jusqu'à la distillation quasi totale de la charge. La teneur limite à laquelle nous aboutissons semble indépendante de la teneur initiale. Une deuxième distillation ne conduit pas à une nouvelle purification en manganèse et la teneur limite atteinte est de l'ordre de quelques 10^{-8}.

Le manganèse et le cuivre présents dans le condensat n'ont probablement pas distillé à l'état d'éléments mais sous forme de composés ayant une volatilité sans doute très voisine de celle du magnésium. Le gallium est très bien éliminé. En ce qui concerne les autres impuretés décelées dans le métal initial, l'analyse nécessite des temps plus longs et nous disposons de moins de résultats. Ceux rassemblés, à titre d'exemple, dans les tableaux I et II montrent que la plupart des impuretés non encore considérées sont très bien éliminées, d'autant mieux que la quantité distillée est plus importante. Ainsi les teneurs en fer, de l'ordre de 100.10^{-6} dans le magnésium purifié industriellement par sublimation, peuvent être ramenées très rapidement par distillation à des valeurs inférieures à nos limites de détection. L'aluminium et le silicium ne figurent pas dans nos tableaux car leur dosage par activation nécessite une mise au point particulière actuellement à l'étude. Les résultats obtenus par spectrométrie de masse à étincelle ([8]) indiquent pour ces deux éléments des teneurs cent fois plus faibles dans le distillat que dans le métal initial.

TABLEAU I

Analyse d'un magnésium sublimé de qualité courante (*)

Éléments décelés (**)	Métal avant distillation	Métal après distillation: 45 % de la charge distillée à 20 g/h	75 % de la charge distillée à 4 g/h	Double distillation de 99 % de la charge à chaque fois à 4 g/h
Co	0,08	≦ 0,0009	≦ 0,0006	≦ 0,001
Cr	0,15	0,5	≦ 0,01	≦ 0,02
Cu	2,6 à 3,3	–	0,6	0,08
Fe	97	≦ 0,07	≦ 0,04	≦ 0,04
Ga	0,2 à 0,6	0,1	0,008	0,004
Mn	16 à 20	0,2	0,015	0,03
Na	4	≦ 0,4	≦ 0,3	≦ 0,3
Sb	0,03	≦ 0,006	≦ 0,002	≦ 0,0008
Zn	48 à 68	17	13	2,8

(*) Les concentrations sont exprimées en $\mu g.g^{-1}$.

(**) Quarante éléments ont été recherchés dans ces échantillons. Seuls figurent dans les tableaux ceux décelés à des teneurs supérieures à quelques 10^{-2} $\mu g.g^{-1}$.

TABLEAU II

Analyse d'un magnésium sublimé particulièrement riche en manganèse (*)

Éléments décelés (**)	Métal avant distillation	Métal après distillation: 55 % de la charge distillée à 24 g/h	98 % de la charge distillée à 4 g/h	Double distillation de 99 % de la charge à chaque fois à 4 g/h
Co	0,05	≦ 0,008	≦ 0,001	≦ 0,0007
Cr	0,07	≦ 0,01	≦ 0,01	≦ 0,01
Cu	20 à 50	0,9	0,05	–
Fe	96	≦ 0,06	≦ 0,04	≦ 0,07
Ga	42	0,07	≦ 0,004	≦ 0,005
Mn	300 à 400	0,95	0,025	0,04
Na	9	1,5	–	≦ 0,4
Sb	0,7	≦ 0,001	≦ 0,001	≦ 0,007
Zn	33	7,5	5,7	3,6

(*) Les concentrations sont exprimées en $\mu g.g^{-1}$.

(**) Quarante éléments ont été recherchés dans ces échantillons. Seuls figurent dans les tableaux ceux décelés à des teneurs supérieures à quelques 10^{-2} $\mu g.g^{-1}$.

En conclusion, nous avons montré que la distillation sous vide pouvait être utilisée avec succès pour une nouvelle purification du magnésium sublimé industriellement. Les impuretés plus volatiles que le magnésium sont les moins éliminées. Le zinc est le seul élément

encore détecté dans nos distillats à des teneurs supérieures à 10^{-6}. La totalité de la charge peut être distillée, aussi le rendement de l'opération est bon : 70 à 90 % du métal initial est purifié. Le dépôt obtenu est très compact et la durée de la distillation ne devrait pas excéder une dizaine d'heures même pour des quantités importantes.

(*) Séance du 3 décembre 1975.

(1) Cette étude a été financée par le contrat de la D.G.R.S.T. n° 73 7 1554.

(2) T. Chaudron et G. Revel, *Mém. sci. Rev. Mét.* 64, 1967, p. 561.
(3) R. E. Honig et D. A. Kramer, *R.C.A. Review*, 30, 1969, p. 285.
(4) J. Herenguel, *Thèse*, Paris, 1936.
(5) M. M. Spivak et R. A. Isakova, *Tr. Inst. Met. Obogashch. Akad. Nauk. Kaz S.S.R.*, 31, 1968, p. 39.
(6) G. Bienvenu, B. Schaub, C. Potard et J.-P. Nolin, Rapport C.E.A. DM/1733, Grenoble, 1968.
(7) M. Fedoroff, J. Blouri et G. Revel, *Nuclear Instruments and Methods*, 113, 1973, p. 589.
(8) Les analyses par spectrométrie de masse ont été effectuées par M. Ailloud du C.E.C.M., Vitry.

Centre d'Études de Chimie métallurgique du C.N.R.S.,
15, *rue Georges-Urbain,*
94400 *Vitry-sur-Seine.*

PHYSIQUE MÉTALLURGIQUE. — *Influence sur l'oxydation des alliages de cobalt-nickel-chrome* CoNi (20) Cr (20) *des précipités formés par oxydation interne.* Note (*) de M. **Nobuzo Terao** et M[me] **Gisèle Heckmus**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

Par traitement d'oxydation interne sous pression fortement réduite, des précipités lamellaires se forment en abondance dans les alliages CoNi (20) Cr (20) contenant de l'aluminium et certains éléments additionnels en faible teneur. La cinétique d'oxydation montre que ces précipités jouent un rôle de barrière à la diffusion et présentent ainsi un effet bénéfique en augmentant la résistance à l'oxydation dans l'air à haute température.

Au cours d'études précédentes sur l'oxydation des alliages à base de cobalt, (Co-Ni-Cr : 60/20/20 % en poids), nous avons observé que des précipités lamellaires se produisent par oxydation interne [(1), (2)]. L'analyse à la microsonde électronique montre que l'élément métallique principal de ces précipités est l'aluminium présent dans ces alliages en tant qu'impureté. La teneur en aluminium est d'environ 0,1 % en poids.

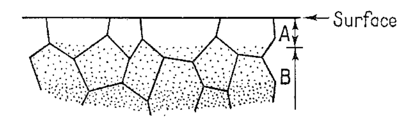


Fig. 1. — Schéma d'une section perpendiculaire à la surface de l'alliage.

(A) Région où il n'y a pas de précipités lamellaires.

(B) Région où les précipités se forment en abondance par traitement d'oxydation interne.

On peut obtenir les précipités lamellaires en grande quantité par oxydation sous pression extrêmement faible d'oxygène : pression correspondant à la dissociation du système Cr-Cr_2O_3 à l'équilibre à 900°C ou du système Ni-NiO à 500°C (c'est-à-dire à environ 10^{-25} Torr) pendant 100 h à 1 100°C. Dans ce cas, il n'y a que très peu d'oxyde externe de la surface et les précipités lamellaires commencent à apparaître à une profondeur de quelques microns (4-6 μ) comme le montre la figure 1. L'épaisseur de la zone B où les précipités se forment en abondance par le traitement d'oxydation mentionné ci-dessus est d'environ 20-30 μ.

Il est concevable que cette zone de précipités joue un rôle de barrière à la diffusion de l'oxygène et des éléments métalliques au cours de l'oxydation des alliages dans l'air à haute température. Nous avons donc étudié l'influence des précipités lamellaires formés au préalable par traitement d'oxydation interne sur le comportement à l'oxydation dans l'air à 1 100°C de trois sortes d'alliages : CoNi (20) Cr (20), CoNi (20) Cr (20) La (0,2) et CoNi (20) Cr (20) Si (0,35). Les dimensions des échantillons sont les suivantes : épaisseur 2 mm et surface 15×20 mm^2. Dans la dernière étape de préparation, l'échantillon est recuit sous argon pendant 1 h à 1 100°C et trempé dans l'eau salée. La surface est alors légèrement nettoyée par polissage électrolytique.

Les courbes de la cinétique d'oxydation sont obtenues par une thermobalance qui donne l'augmentation en poids de l'échantillon oxydé en fonction du temps de chauffage. La mise à l'équilibre du four de la thermobalance à une température de 1 100°C demande environ 20 mn. Ensuite, commence la mesure de la cinétique de l'oxydation.

Les lignes continues dans la figure 2 représentent les courbes cinétiques de l'oxydation isothermique à 1 100°C dans l'air à pression atmosphérique de trois sortes d'alliages qui n'ont pas été traités par oxydation interne. L'augmentation en poids par unité de sur-

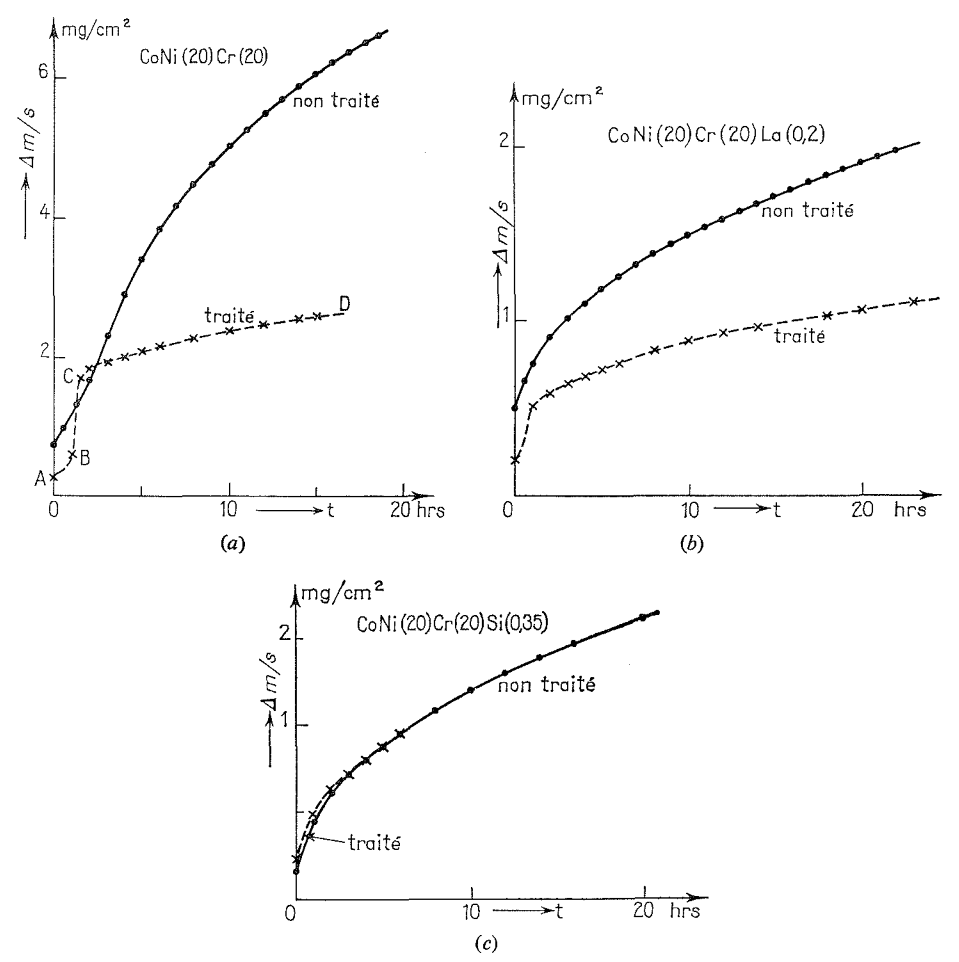


Fig. 2. — Augmentation de poids par surface de l'échantillon, $\Delta m/s$ (mg/cm²), en fonction du temps de chauffage à 1 100°C dans l'air à pression atmosphérique. Les lignes continues représentent les courbes cinétiques de l'oxydation des alliages non-traités et les lignes pointillées, celles des alliages traités par oxydation interne.

(*a*) CoNi (20) Cr (20), (*b*) CoNi (20) Cr (20) La (0,2) et (*c*) CoNi (20) Cr (20) Si (0,35).

face $\Delta m/S$ en fonction du temps t peut s'exprimer approximativement, après quelques heures d'oxydation, par une formule parabolique :

$$(\Delta m/S)^2 = A + K . t.$$

La valeur de K est d'environ $4 \sim 8.10^{-10}$ g²/cm⁴.s pour l'alliage CoNiCr, $2 \sim 4.10^{-11}$ g²/cm⁴.s pour les alliages CoNiCrLa et CoNiCrSi. L'alliage CoNiCrSi s'oxyde légèrement moins vite que l'alliage CoNiCrLa. La couche d'oxyde externe formée

par cette oxydation dans l'air à 1 100°C est constituée d'oxydes de type MO (structure cubique), M_3O_4 (structure de spinelle) et M_2O_3 (Cr_2O_3) ([3]).

Par oxydation dans l'air à 1 100°C des alliages non-traités, on n'observe que très rarement les précipités lamellaires dans l'alliage CoNiCr. Les précipités se forment dans l'alliage CoNiCrLa, mais en quantité assez faible. Par contre, ils se forment en abondance dans l'alliage CoNiCrSi. En somme, la formation des précipités lamellaires s'accentue dans les alliages à haute résistance d'oxydation.

Dans nos études précédentes, nous avions utilisé un tube de quartz pour le traitement d'oxydation interne ([2]). Dans ce cas, nous avions détecté, par analyse à microsonde électronique, un enrichissement en silicium à la surface des échantillons, dont l'origine semble être due surtout au tube de quartz. Pour éviter cet effet de contamination par le silicium, nous avons utilisé un tube de métal préparé en alliage CoNi (20) Cr (20) Si (0,35) La (0,1) Mn (0,6) qui présente une très bonne résistance à l'oxydation. En réalité, les échantillons traités dans le tube de quartz montrent une résistance à l'oxydation légèrement plus élevée que ceux traités dans le tube métallique, mais la tendance générale des courbes cinétiques d'oxydation est à peu près similaire pour les deux traitements. Les résultats obtenus par les alliages traités dans le tube métallique sont représentés dans la figure 2.

Par simple calcul de l'augmentation en poids due à l'oxydation, on peut évaluer approximativement la profondeur de la zone oxydée à la surface. Dans le cas de l'alliage CoNiCr traité, la courbe de la cinétique d'oxydation se caractérise par les trois segments : AB, BC et CD, comme le montre la figure 2 *a*. La partie AB correspond à l'oxydation d'environ 2 μ d'épaisseur depuis la surface originale de l'échantillon. Par suite, la vitesse d'oxydation augmente au cours de processus BC. La flexion brutale au point C se produit quand la couche d'oxyde externe atteint justement la zone B des précipités, représentée dans la figure 1. Ce résultat montre nettement l'effet bénéfique des précipités lamellaires contre l'oxydation.

Dans le cas de l'alliage CoNiCrLa, l'influence des précipités formés par traitement préalable apparaît aussi mais de manière moins marquée (*fig.* 2 *b*). Nous avons constaté, dans d'autres séries d'expérience, que l'effet bénéfique des précipités est maintenu même après 100 h d'oxydation dans l'air à 1 100°C dans les deux types d'alliages, CoNiCr et CoNiCrLa. Cependant, l'effet du traitement d'oxydation interne n'apparaît pas visiblement dans l'alliage CoNiCrSi (*fig.* 2 *c*). On pourrait interpréter ce résultat comme suit : les précipités lamellaires se forment en abondance au cours de l'oxydation dans l'air dans cet alliage même s'il n'est pas traité préalablement et donc l'effet du traitement d'oxydation interne ne modifie pas beaucoup la cinétique de l'oxydation de l'alliage CoNiCrSi.

(*) Séance du 27 octobre 1975.

([1]) G. Heckmus et N. Terao, *Microscopie électronique* (*Septième Congrès International de Microscopie électronique*, Grenoble, 2, 1970, p. 385).

([2]) G. Heckmus et N. Terao, *Mém. Sci. Rev. Mét.*, 70, 1973, p. 251 et 763.

([3]) F. J. Haftka et N. Terao, *Japanese J. Appl. Phys.*, 12, 1973, p. 329.

Laboratoire de Métallurgie physique,
Faculté des Sciences appliquées,
Université catholique de Louvain,
1348 *Louvain-la-Neuve,*
Belgique.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude de la pervaporation de mélanges binaires butadiène-*1.3 *isobutène à travers des copolymères butadiène-*1.3 *acrylonitrile : influence des conditions opératoires.* Note (*) de MM. **Francis Vasse**, **Jean-Pierre Brun** et **Michel Guillou** présentée par M. Georges Champetier.

Les caractéristiques de séparation de membranes en copolymère butadiène-1.3, acrylonitrile lors de la pervaporation de mélanges butadiène-1.3 isobutène sont étudiées en fonction des conditions opératoires en amont de la membrane. Le flux est relié à la température de pervaporation par une loi d'Arrhénius. En outre, on a mis en évidence une évolution décroissante de la sélectivité lorsque la température croît. Il en va de même lorsque la teneur en butadiène-1.3 augmente dans la charge. Par ailleurs, le comportement diffusionnel du mélange est idéal vis-à-vis de l'énergie d'activation. Enfin l'application d'une pression auxiliaire d'azote au-dessus de la charge a peu d'influence sur la séparation.

INTRODUCTION. — La séparation de composés à l'aide de membranes permsélectives présente un intérêt certain lorsque le procédé permet de traiter des mélanges azéotropiques ([1]) ou des mélanges dont les composés possèdent des températures d'ébulli-

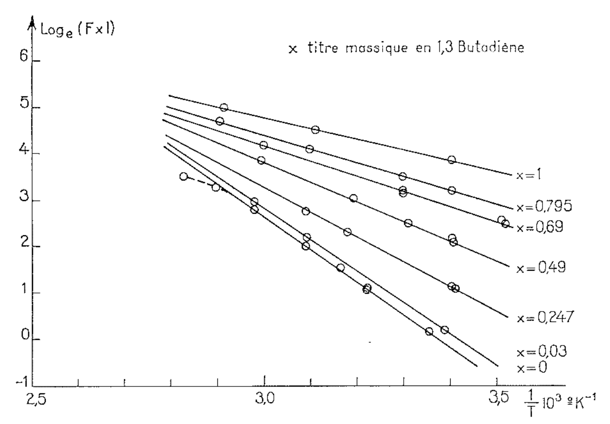


Fig. 1. — Évolution du logarithme du produit flux, épaisseur (μ.kg/h.m²) en fonction de l'inverse de la température absolue.

tion voisines. L'élastomère étudié est un copolymère butadiène-1.3 acrylonitrile qui possède ainsi une similitude de comportement chimique avec un solvant utilisé lors de la distillation extractive des hydrocarbures en C 4 pour l'obtention du butadiène-1.3 pur l'acétonitrile. Parmi les hydrocarbures en C4 notre choix ([2]) s'est porté sur le butadiène-1.3 et l'isobutène, les températures d'ébullition de ces composés étant très proches. Nous avons étudié successivement les influences de la température en amont de la membrane, de la composition de la charge et d'une pression auxiliaire d'azote au-dessus de la charge sur le flux de pervaporat et la sélectivité de séparation α définie comme suit :

$$\alpha = \frac{x'}{1-x'}\,\frac{1-x}{x},$$

où x et x' représentent le titre massique du butadiène-1.3 en amont et en aval de la membrane. Des études antérieures [([1]), ([2])] ayant montré la constance du produit flux-épaisseur de la membrane (F×I) nous utiliserons cette variable.

Dispositif expérimental. — Pour mesurer les flux de pervaporats, on a conçu une unité micropilote dérivée de l'appareillage de Binning ([3]) et adaptée aux problèmes de sécurité posés par l'utilisation du butadiène-1.3. Les compositions de la charge et du perméat sont déterminées par chromatographie en phase gazeuse. L'élastomère étudié est

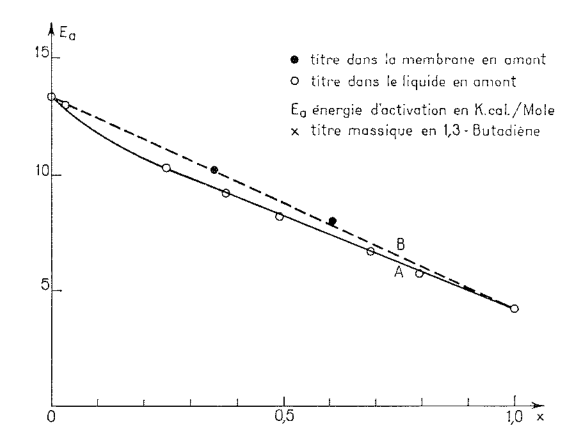


Fig. 2. — Évolution de l'énergie d'activation pour la diffusion en fonction du titre en butadiène-1.3.

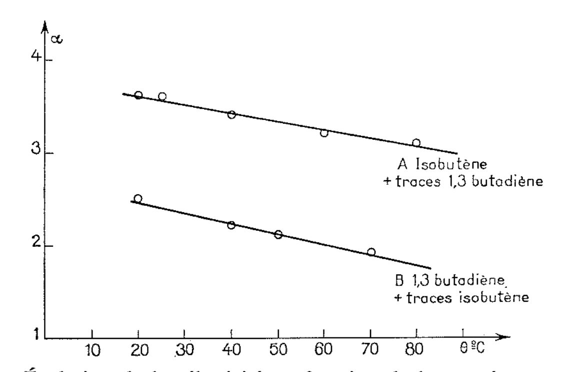


Fig. 3. — Évolution de la sélectivité en fonction de la température en amont.

un copolymère butadiène-1.3 100 g, acrylonitrile 61 g vulcanisé par 1 % de peroxyde de dicumyle (référence CBN-61-1). La membrane, réalisée par l'Institut français du Caoutchouc, est obtenue par moulage sous presse de l'élastomère. Son épaisseur est de 360 μ. La température à laquelle a lieu la pervaporation déterminant la pression de l'espèce diffusante, les deux variables opératoires se réduisent à une seule. Les expériences ont été menées avec une pression de perméat de 80 mm de mercure.

Influence de la température et de la composition de la charge sur le flux. — En pervaporation l'énergie d'activation du processus ne comprend, en première approximation que l'énergie d'activation pour la diffusion des espèces. Il est admis que les flux suivent une loi d'Arrhénius, soit pour les produits F.1 :

$$F.1 = (F.1)_0 \exp(-E_D/R.T).$$

La figure 1 montre que l'énergie d'activation E_D n'évolue pas pour le butadiène-1.3 pur de manière significative en fonction de la température. Une légère diminution est, par contre, enregistrée pour l'isobutène pur lorsque la température croît, ce résultat est qualitativement conforme à celui de Barrer (4).

Il est possible de calculer à partir de la figure 1 l'évolution de l'énergie d'activation en fonction de la composition du mélange. Nous avons, par ailleurs (5) déterminé le titre massique en butadiène-1.3 dans la membrane à l'interface amont. La figure 2 montre que le mélange butadiène-1.3/isobutène présente un comportement diffusionnel idéal vis-à-vis de l'énergie d'activation.

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE ET DE LA COMPOSITION DE LA CHARGE SUR LA SÉLECTIVITÉ. — Deux cas limites sont envisagés : traces de butadiène-1.3 dans l'isobutène (*fig.* 3, courbe A) et traces d'isobutène dans le butadiène-1.3 (*fig.* 3, courbe B). Pour ces deux courbes, l'évolution est analogue, un accroissement de la température entraînant dans les deux cas une chute de la sélectivité. Ce phénomène est attribué à une augmentation de l'amplitude de vibration des molécules assurant le transfert à travers la membrane (1). Par ailleurs, les sélectivités moindres constatées en présence de butadiène-1.3 proviennent du gonflement plus important de l'élastomère en présence de ce dernier (5).

INFLUENCE D'UNE PRESSION AUXILIAIRE D'AZOTE. — L'application d'une pression auxiliaire d'azote de 7 bars entraîne une légère chute du flux et s'accompagne d'une faible augmentation de la sélectivité : une évolution semblable a été mise en évidence par Aptel (1) sur d'autres polymères qui l'explique par un accroissement de la densité du polymère lorsque la pression augmente. La fraction volumique du liquide dans la membrane est 0,325; or Yasuda (6) a constaté dans l'étude d'un système polymère hydrophile-eau que lorsque cette dernière dépasse 0,2 il se produit sous l'effet de la pression hydrostatique une diffusion en grappes qui se caractérise par un accroissement notable du flux. Ce phénomène n'a pas été mis en évidence lors de notre étude.

(*) Séance du 20 octobre 1975.

(1) P. APTEL, J. CUNY, J. JOZEFOVICZ, G. MOREL et J. NÉEL, *J. Appl. Polym. Sci.*, 16, 1972, p. 1061.
(2) J.-P. BRUN, G. BULVESTRE, A. KERGREIS et M. GUILLOU, *J. Appl. Polym. Sci.*, 18, 6, 1974, p. 1663.
(3) R. C. BINNING, R. J. LEE, JENNINGS et E. C. MARTIN, *Ind. Eng. Chem.*, 53, (1), 1961, p. 47.
(4) G. J. VAN AMERONGEN, *Rubber Chem. and Techn.*, 37, 1964, p. 1065.
(5) F. VASSE, *Thèse*, Paris VI, 1974.
(6) N. YASUDA et Y. PETERLIN, *J. Appl. Polym. Sci.*, 17, 1973, p. 433.

Laboratoire de Thermodynamique et d'Électrochimie des Matériaux, Université Paris-Val-de-Marne, 94010 Créteil.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Amino*-3 *propène*-2 *thiones*-1.

Note (*) de M. **Guy Duguay** (**), présentée par M. Henri Normant.

L'ammoniac aqueux réagit sur les arylamino-3 propène-2 thiones-1 pour conduire aux amino-3 propène-2 thiones-1.

Dans un précédent mémoire ([1]) nous avons décrit l'action de l'ammoniac sur l'anilino-4 pentène-3 thione-2 conduisant à l'amino-4 pentène-3 thione-2 résultant de la transamination du groupement anilino par l'ammoniac :

$$\underset{(I)}{R-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-CH=C(R')-NHC_6H_5} \xrightarrow[(C_2H_5OH)]{NH_3,\ H_2O} \underset{(II)}{R-CS-CH=C(R')NH_2}$$

$$R=R'=CH_3$$

Le laboratoire a particulièrement étudié la synthèse des vinylogues (I) N-substitués et N, N-disubstitués par des groupements aliphatiques et aromatiques ([2]). Ces méthodes ne permettaient pas l'accès aux composés (II) non substitués à l'azote.

L'intérêt des enchaînements énaminothiocétoniques comme intermédiaires de synthèse ([3]) nous a conduit à chercher une voie d'accès à cette nouvelle famille de composés (II) plus simples.

1. Synthèse. — Les amino-3 propène -2 thiones-1 sont obtenues en traitant les anilino-3 propène-2 thiones-1 correspondantes en solution éthanolique par un excès d'ammoniac aqueux. Le mélange réactionnel, sous agitation magnétique, est chauffé au bain-marie. L'évolution de la réaction est suivie par chromatographie sur couches minces (gel de silice G). Lorsque le produit de départ a disparu, on extrait le mélange par du benzène. La solution benzénique est concentrée et chromatographiée sur une colonne de silicagel.

Les amino-3 propène-2 thiones-1 sont stables. Elles sont cristallisées dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole, lorsque le radical R est aromatique. Elles se présentent sous forme de cristaux orangés.

Tableau I

$$R-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-\underset{\underset{H}{|}}{C}=\overset{\overset{NH_2}{|}}{C}-R \quad (II)$$

		R	F(°C)	Rdt %
(II)	(a)	CH_3	huile ([1])	30
	(b)	C_6H_5	130-131	88
	(c)	p-$CH_3OC_6H_4$	116-118	95
	(d)	thiényl-2 (formule)	109-110	74

Cette action n'est opérante que lorsque R = R'. Différents essais effectués pour R = Ar et R' = H n'ont pas abouti.

Les composés (II), pour lesquels nous avons obtenu de bonnes analyses centésimales sont rassemblés dans le tableau I.

2. Spectres de RMN. — Les spectres de RMN des amino-3 propène-2 thiones-1 enregistrés sur des échantillons dissous dans le DMSO deutérié sont en bon accord avec la structure proposée.

Nous avions déjà signalé le dédoublement du signal de l'hydrogène vinylique pour le composé (II *a*) [1], attribuable à la disposition en W.

H—C—C—N—H (^4J= 1,5 Hz)

Cette interprétation a été confirmée par irradiation de l'hydrogène libre lié à l'azote : le doublet vinylique se transforme progressivement en singulet.

Nous observons le même dédoublement lorsque le substituant R est aromatique. Dans ce cas le déplacement vers les champs faibles de ce doublet est vraisemblablement dû à une plus grande conjugaison. Le couplage ^4J est compris entre 1,2 et 1,5 Hz. Le signal du proton H_b lié à l'azote se présente sous forme d'un doublet élargi et le déplacement vers les champs faibles du signal relatif à H_c est le résultat d'une chélation avec le soufre.

Tableau II

R—C(=S)—C(H_a)=C(R)—N(H_c)(H_b) (II)

		$\delta H_a \cdot 10^6$	$\delta H_b \cdot 10^6$	$\delta H_c \cdot 10^6$
(II)	(a)	6,11	8,93	12,8
	(b)	6,95	9,48	13,7
	(c)	6,97	9,22	13,3
	(d)	7,05	9,20	12,7

L'addition d'eau lourde à la solution de (II) dans le DMSO deutérié échange les hydrogènes aminés avec du deutérium.

$$\text{(II)} \xrightarrow[\text{(DMSO deut.)}]{D_2O} RCS-CH=C(R)-ND_2$$

Les signaux des hydrogènes liés à l'azote disparaissent et le doublet de l'hydrogène vinylique se transforme en singulet.

3. Spectres infrarouges. — Nous observons pour les composés (II) une forte bande centrée sur environ 3 270 cm^{-1} attribuable à la vibration des hydrogènes aminés.

4. Mécanisme. — Dans une première approche pour essayer de comprendre le mécanisme des réactions mises en jeu au laboratoire, nous avons aussi effectué les essais suivants.

L'action de l'ammoniac aqueux sur la β-thioxocétone (III) en solution éthanolique, selon le même mode opératoire décrit au premier paragraphe, conduit à la formation de trois produits séparés par chromatographie sur silicagel.

$$C_6H_5-C(SH)=CH-CO-C_6H_5 \ \text{(III)},\ (^4) \xrightarrow[\text{(éthanol)}]{NH_3,\ H_2O} \begin{cases} C_6H_5-CO-CH=C(NH_2)-C_6H_5 \ \text{(IV)} & \text{Rdt} = 50\% \\ + \text{(IIb)} & \text{Rdt} = 5\% \\ + \text{diphényl-3,5 isothiazole (V)} & \text{Rdt} = 5\% \end{cases}$$

(*a*) L'énaminocétone (IV) formée en quantité prépondérante a été identifiée par les résultats de son analyse centésimale et de son spectre de RMN.

– *Analyse :* $C_{15}H_{13}NO$, calculé %, C 80,69; N 6,27; trouvé %, C 80,51; N 6,28.

– Spectre de RMN : ($CDCl_3$) δ $6{,}08.10^{-6}$ (singulet) hydrogène vinylique; 7,28 à $8{,}03.10^{-6}$ (multiplet) 11 hydrogènes dont 10 H aromatiques et l'hydrogène aminé libre; $10{,}35.10^{-6}$ (singulet élargi) hydrogène aminé chélaté par l'oxygène.

(*b*) Les caractéristiques de (II *b*) sont identiques à celles décrites dans le premier paragraphe.

(*c*) L'isothiazole (V) fondant à 81°C, est identifié par comparaison à un échantillon issu de deux voies différentes :

$$\text{(IIb)} \xrightarrow[\text{benzène}]{S} \text{(V)} \xleftarrow[\text{ethanol}]{NH_3} \text{sel de diphényl-3,5 dithiolium } ClO_4^-$$

Rdt = 65% Rdt = 50% (5)

Ainsi dans la première réaction à partir de la thioxocétone (III), la formation d'isothiazole peut provenir aussi bien de (II *b*) que de (IV) ([6]).

En conclusion, il est possible que l'hydroxy-3 propènethione fournie par hydrolyse de (I) réagisse plus rapidement sur l'ammoniac (fournissant II) qu'elle ne se tautomérise en mercapto-3 propénone (III); comme on vient de le voir, ce dernier composé est peu favorable à la production de (II).

5. Méthylation. — Nous avons vérifié le comportement des énaminothiocétones (II) vis-à-vis de l'iodure de méthyle. Comme pour les vinylogues de thioamides ([7]) une S-méthylation conduit aux iodures d'iminium S-méthylés (VI).

$$\text{(II)} \xrightarrow{ICH_3} R-C(SCH_3)=CH-C(R)=\overset{+}{N}H_2 \quad I^- \qquad \text{(VI)}$$

TABLEAU III

		R	cristaux jaunes F(°C)	Rdt %
(VI)	(b)	C_6H_5	196-197	75
	(c)	$p-CH_3OC_6H_4$	165-167	80
	(d)	2-thiényle	142-144	90

L'examen des spectres de RMN confirme la S-méthylation. En solution dans le DMSO deutérié le signal relatif aux hydrogènes aminés se manifeste par un singulet élargi qui disparaît par addition d'eau lourde.

$$=\overset{+}{N}\begin{matrix}H\\H\end{matrix} \xrightarrow{D_2O} =\overset{+}{N}\begin{matrix}D\\D\end{matrix}$$

TABLEAU IV

Spectres de RMN (δ.10[6])

		$-SCH_3$	$=CH-$	$=\overset{+}{N}H_2$
(VI)	(b)	2,76	6,77	11,5
	(c)	2,71	6,59	11,11
	(d)	2,73	6,58	11,35

(*) Séance du 27 octobre 1975.
(**) Avec la collaboration technique de M. Jean Bourrigaud.

(1) G. DUGUAY, C. METAYER et H. QUINIOU, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 2507.
(2) C. METAYER et G. DUGUAY, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1457 et références citées.
(3) J. C. MESLIN, Y. T. N'GUESSAN, H. QUINIOU et F. TONNARD, *Tetrahedron*, 31, 1975 p. 2679 et références citées (3) à (8).
(4) S. H. H. CHASTON, S. E. LIVINGSTONE, T. N. LOCKYER, V. A. PICKIES et J. S. SHANNON, *Austral. J. Chem.*, 18, 1965, p. 673.
(5) D. LEAVER et W. A. ROBERTSON, *Proc. Chem. Soc.*, 1960, p. 252.
(6) D. N. MCGREGOR, U. CORBIN, J. E. SWIGOR et L. C. CHENEY, *Tetrahedron*, 25, 1969, p. 389.
(7) F. CLESSE et H. QUINIOU, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 326.

Laboratoire de Chimie organique II,
U. E. R. de Chimie,
38, *boulevard Michelet,*
44037 *Nantes Cedex.*

FIN DU TOME DEUX CENT QUATRE-VINGT-UNIÈME

COMPTES RENDUS

DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

TABLES DU TOME 281

NOVEMBRE-DÉCEMBRE **1975**

SÉRIE C. — SCIENCES CHIMIQUES

I. — PARTIE SCIENTIFIQUE

CHIMIE PHYSIQUE

Chimie physique

Cinétique chimique

Catalyse

Chimie des solides

Spectrochimie moléculaire

Métallographie

Physique des métaux

Métallurgie

Chimie métallurgique

Chimie macromoléculaire

Chimie organo-minérale

Chimie physique organique

II. — AUTEURS